

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月 6日
Date of Application:

願番号 特願2002-323127
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2002-323127]

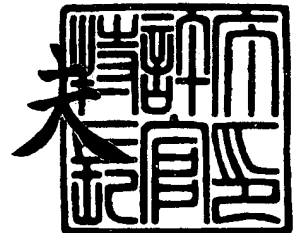
願人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 2月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3008502

【書類名】 特許願

【整理番号】 PF02312748

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03C 5/46

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鈴木 真

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016458

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800119

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 残色低減剤を含有する写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香環又は芳香族ヘテロ環を1個以上含有する残色低減剤を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 前記残色低減剤が下記の一般式(I)で表わされる化合物である請求項1のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I) $A_1-X-L-Y-A_2$

(式中、 A_1 及び A_2 はそれぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、Lは π 電子を有する化合物群から誘導される2価基を表し、X及びYはそれぞれ2価の連結基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料、好ましくはハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインの発生を低減しうる写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

デジタルカメラやカラープリンターの目覚しい進歩の中でハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理においては、高品質の画像を速やかに顧客に提供することが望まれている。しかし従来の処理方法の単なる時間短縮では感光材料中の増感色素が十分洗い出される前に処理が終了することになるため、カラープリントの白地部分において残留した多量の増感色素(残色)により画像が着色され鑑賞に耐え難くなるという問題があった。またカラーネガフィルムにおいても最小濃度部の濃度が増加するため、カラーバランスが崩れ適正なプリントが提供できない事態を生じた。

【0003】

さらに近年、高感度な撮影用感光材料において重要な基本技術である平板状ハ

ロゲン化銀粒子の使用は、単位体積あたり用いる増感色素量を多くできることから感度及び感度－粒状比の向上という効果をもたらす一方、処理後の感光材料に残留する増感色素量の増加させている。”処理条件によっては、残留増感色素量の増加は無視できなくなり、カラーネガフィルムの最小濃度部の濃度増加やカラーリバーサルフィルムのハイライト部が着色する現象を生じている。

【0004】

増感色素に起因する残色を除去する方法の一例としてビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物を用いる方法が開示されており、この方法はカラー写真感光材料の処理において広く用いられてきた（例えば、非特許文献1参照）。また、溶解性に優れかつ時間短縮を短縮した処理でも残色を低減できるビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

しかし、一般にビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物は、現像液に添加され使用されることにより残色低減効果が発揮されているが、定着液に添加した場合は定着液成分の存在下で劣化するため性能を安定に維持することが困難であった。

また、本来ビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物は蛍光増白剤であり、処理後の感光材料に不必要な蛍光増白性を与える場合があった。

【0006】

一方、ビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物以外ではビスアリアルアミノトリアジン化合物が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

しかし、これらの化合物は現像液、漂白液、定着液に添加して使用するため、長時間使用による成分の劣化により画質の維持が困難であった。

【0007】

【特許文献1】

特開平6-329936号公報

【特許文献2】

米国特許第6, 153, 364号

【非特許文献 1】

リサーチディスクロージャー (Reserch Disclosure、以下 RD と略す)
20733号

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、第一に処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステイン（残色）発生の低減が達成され、第二に経時や処理ランニングにより劣化した処理液においてもその残色低減効果が安定に維持されるハロゲン化銀写真感光材料、好ましくはハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、芳香環又は芳香族ヘテロ環を 1 個以上含有する残色低減剤を用いることによって、処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステイン（残色）発生の低減が達成できることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされるに至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) 芳香環又は芳香族ヘテロ環を 1 個以上含有する残色低減剤を少なくとも 1 種以上を増感色素の残色低減のために含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、

(2) 前記 (1) 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀写真感光材料がカラー写真感光材料である感光材料、

(3) 前記 (1) 又は (2) 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料であって、残色低減剤が下記の一般式 (I) で表わされる化合物であるハロゲン化銀写真感光材料、

一般式 (I) $A_1-X-L-Y-A_2$

(式中、 A_1 及び A_2 はそれぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、 L は π 電子を有する化合物群から誘導される 2 価基を表し、 X 及び Y はそれぞれ 2 価の

連結基を表す。)"

(4) 一般式 (I) において、L はアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、X 及び Y はそれぞれ $-CR_1=CR_1-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_1-$ 、 $-S-$ 、 $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_1-$ 、 $-CO_2-$ または $>C=O$ を表し、 R_1 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である (3) 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料、および

(5) 一般式 (I) において、一般式 (I) で表わされる分子内の置換基に $-SO_3M$ 、又は $-CO_2M$ で表される基を少なくとも 2 つ含有し、M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はピリジニウムを表す (3) 又は (4) 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられる化合物は感光材料の残留増感色素に起因するステイン (残色) 発生を低減することが特徴である。以下、この化合物を残色低減剤化合物という。

本発明において、残色低減とはステイン発生を低減させることを意味し、好ましくはステインが 90% 以下に低減する場合であり、更に好ましくは 50% 以下に低減する場合である。本発明に用いられる残色低減剤化合物は増感色素との相互作用が強い水溶性を有する化合物において、より効果が見られる。

増感色素との相互作用を生じさせるには分子内に芳香環又は芳香族ヘテロ環を 1 個以上含有する化合物が好ましく、縮環系はそれぞれをカウントし、例えば、ナフタレン環は 2 個と数える。そして、更に好ましくは芳香環又は芳香族ヘテロ環を 3 個以上含有する化合物であり、最も好ましくは芳香環又は芳香族ヘテロ環を 5 個以上含有する化合物である。芳香環又は芳香族ヘテロ環の個数に上限はないが、10 個以下が好ましい。

【0012】

一般式 (I) で表される化合物について詳しく説明する。

A_1 及び A_2 はそれぞれアリール基または芳香族ヘテロ環基を表し、アリール基

として好ましくは炭素数 6 ～ 20、更に好ましくは炭素数 6 ～ 10 の置換または無置換のアリール基であり、例えば 3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3, 5-ジカルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基、5, 7-ジスルホ-2-ナフチル基が挙げられる。ヘテロ環基として好ましくは炭素数 2 ～ 20、更に好ましくは炭素数 2 ～ 10、特に好ましくは炭素数 2 ～ 8 の置換または無置換の、5 又は 6 員環のヘテロ環基であり、例えば 2-フリル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基が挙げられる。

【0013】

L は π 電子を有する化合物群から誘導される 2 価の基を表し、例えば、 $>C=O$ 、 $-CH=CH-$ 、アリーレン基または 2 価の芳香族ヘテロ環基を表す。アリーレン基として好ましくは、炭素数 6 ～ 20、更に好ましくは、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基であり、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アンスラニレン基、3-カルボキシフェニレン基、4-カルボキシフェニレン基、3, 5-ジカルボキシフェニレン基、4-メトキシフェニレン基、2-スルホフェニレン基、4-スルホフェニレン基、5, 7-ジスルホ-2-ナフチレン基が挙げられる。ヘテロ環基として好ましくは炭素数 2 ～ 20、更に好ましくは炭素数 2 ～ 10、特に好ましくは炭素数 2 ～ 8 の置換または無置換の 5 又は 6 員環のヘテロ環基（ベンゾ縮環したものも含む）であり、例えば 3, 5-(1, 2, 4-トリアゾール)-ジイル基、3, 5-イソチアゾールジイル基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 6-ピラジンジイル基、2, 6-ピリミジンジイル基、3, 6-ピリダジンジイル基、2, 4-(1, 3, 5-トリアジン)-ジイル基、1, 4-フタラジンジイル基が挙げられる。

【0014】

X 及び Y はそれぞれ 2 価の連結基を表し、例えば、 $-CHR_1-$ 、 $-CR_1=CR_1-$ 、 $-NR_1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_1-$ 、 $-CO_2-$ が挙げられ、 R_1 で表される置換基としては水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、例えば水素原子、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基が挙げられる。

【0015】

一般式 (I) はカルボキシル基又はスルホ基を少なくとも 2 つ以上有することが好ましい。これらはフリー体でも塩でもよく、塩の場合の対塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはピリジニウムが好ましい。アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、例えば Na および K が挙げられる。アンモニウム基としては、例えばアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられる。

更に一般式 (I) の分子内には、-N=N- 及び -SH で表される基を含有しないことが好ましい。

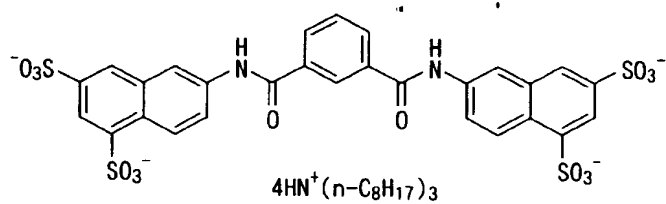
【0016】

以下に一般式 (I) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

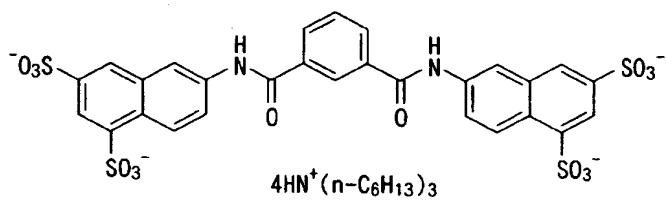
【0017】

【化1】

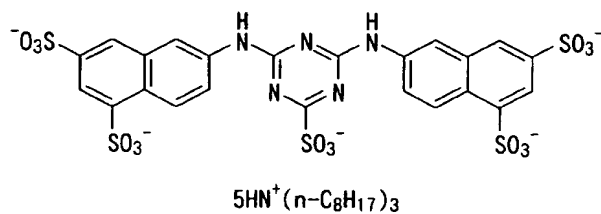
1)



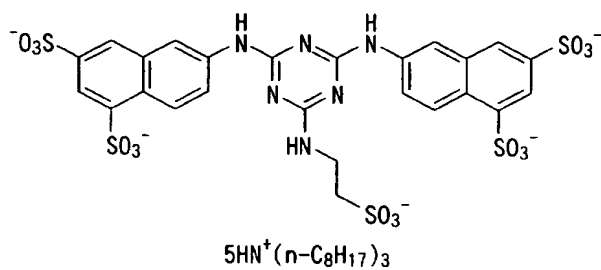
2)



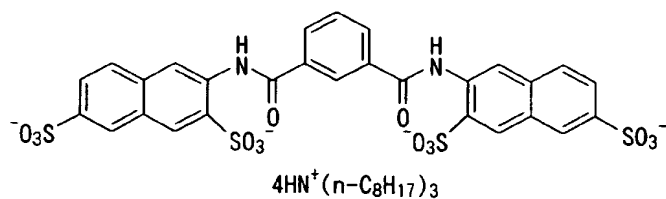
3)



4)



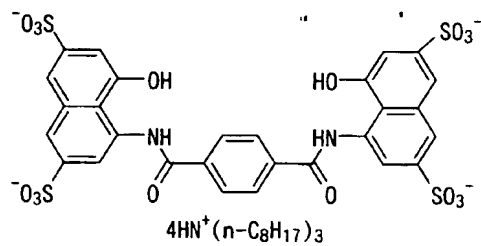
5)



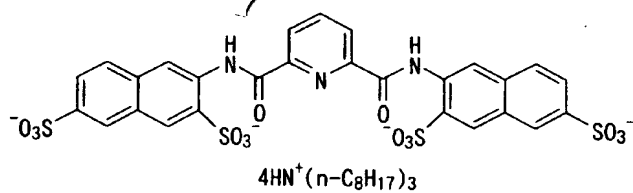
【0018】

【化 2】

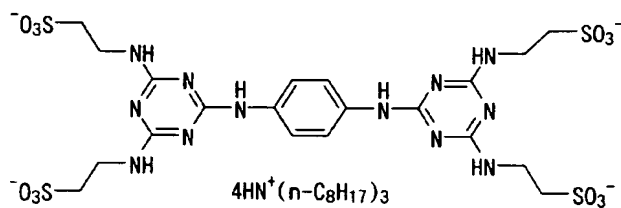
6)



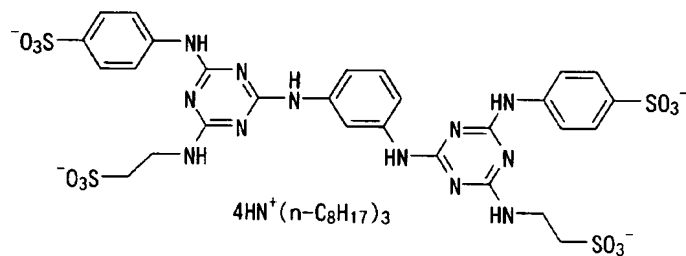
7)



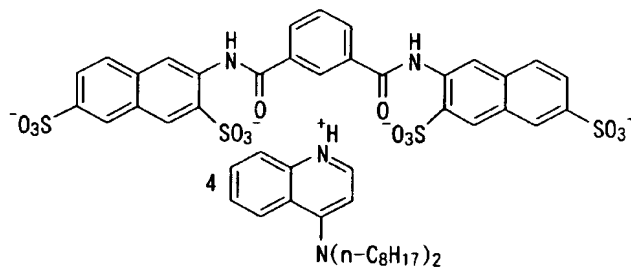
8)



9)



10)



【0019】

本発明に用いられる残色低減剤化合物は、国際公開WO97/19916号パンフレット等を参考にして合成することができる。

なお、本発明に用いられる残色低減剤化合物が分子内に不斉炭素を複数個有する場合、同一構造に対して複数の立体異性体が存在するが、本明細書では可能性のある全ての立体異性体を示しており、本発明においては複数の立体異性のうち1つだけを使用することも、あるいはそのうちの数種を混合物として使用することもできる。

【0020】

本発明に用いられる残色低減剤化合物は1種を用いても複数を併用しても良く、用いる化合物の数と種類は任意に選ぶことができる。また、本発明に用いられる残色低減剤化合物は1つのまたは複数の任意の残色低減方法や残色低減効果を有する化合物と併用することもできる。このときも用いる方法や含有させる化合物の数と種類は任意に選ぶことができる。

【0021】

例えば本発明に用いられる残色低減剤化合物と使用する処理液中にビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸化合物を用いても良く、ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸化合物としては、公知もしくは市販のジアミノスチルベン系蛍光増白剤を用いることができる。公知のビストリアジニルジアミノスチルベンジスルホン酸化合物としては、例えば特開平6-329936号、同7-140625号、同10-104809号または特開2001-281823号のいずれかの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物は例えば「染色ノート」第19版（色染社）P. 165～P. 168に記載されており、ここに記載されている製品のなかでも Blankophor BSUliq、Blankophor REU、Tinopal MSP または Hakkol BRK が好ましい。また特開平3-73948号公報や米国特許第6,153,364号明細書に記載の化合物も併用することができる。

【0022】

本発明に用いられる残色低減剤化合物は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させても

よい。

乳化分散法としては、高沸点有機溶媒（低沸点有機溶媒の併用も可）に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が用いられる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶媒の例は米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号等に記載されている。また、ポリマー分散法の 1 つとしてラテックス分散法の具体例が米国特許第 4, 1 9 9, 3 6 3 号、西独特許（O L S）第 2, 5 4 1, 2 7 4 号、特公昭 5 3 - 4 1 0 9 1 号、欧州特許出願公開第 0, 7 2 7, 7 0 3 号、同第 0, 7 2 7, 7 0 4 号等の各明細書に記載されている。さらに、有機溶媒可溶性ポリマーによる分散法が国際公開第 W O 8 8 / 7 2 3 号パンフレットに記載されている。

【 0 0 2 3 】

水中油滴分散法に用いることのできる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等）、リン酸またはホスホン酸エステル類（例えば、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル等）、脂肪酸エステル類（例えば、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチル等）、安息香酸エステル類（例えば、安息香酸 2-エチルヘキシル、安息香酸ドデシル等）、アミド類（例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジメチルオレインアミド等）、アルコールまたはフェノール類（例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール等）、アニリン類（例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン等）、塩素化パラフィン類、炭化水素類（例えば、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン等）、カルボン酸類（例えば、2-（2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ）酪酸等）などが挙げられる。また、補助溶媒として沸点が 3 0 ℃ 以上 1 6 0 ℃ 以下の有機溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド等）を併用してもよい。高沸点有機溶媒は本発明に用いられる残色低減剤化合物に対して、質量比で 0 ~ 1 0 倍量、好ましくは 0 ~ 4 倍量、用いるのが好まし

い。

【0024】

また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、 $0.04 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu\text{m}$ である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザー model N4（商品名、コールターエレクトロニクス社）等を用いて測定できる。

【0025】

また、固体微粒子分散法としては、本発明に用いられる残色低減剤化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えば、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は $1 \sim 1000 \text{ppm}$ の範囲である。感光材料中のZrの含有量が銀 1g 当り 0.5mg 以下であれば実用上差し支えない。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない固体分散物を得る目的で、水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることができる。このような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』（梶内俊夫、薄井洋基著、1991、信山社出版（株）、p.357～p403）、『化学工学の進歩 第24集』（

。 社団法人・化学工学会東海支部 編、1990、槇書店、p.184～p.185)等に詳しい。

【0026】

本発明に用いられる残色低減剤化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料中のハロゲン化銀乳剤層だけでなく、それ以外の層（下塗り層、中間層、保護層などの非感光性層）に添加することができる。本発明化合物をハロゲン化銀乳剤層中に含有せしめるには、それらを直接どの層の乳剤に分散してもよいし、あるいは水、メタノール等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。また、乳剤に添加する時期は、乳剤調製から塗布直前までのいかなる段階であってもよい。

本発明に用いられる残色低減剤化合物のハロゲン化銀乳剤層への添加は、水に溶解させて、乳剤調製時に添加するのが好ましい。好ましい添加量は、ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-5} ～ 1モル、より好ましくは 1×10^{-3} ～ 5×10^{-1} モルである。

本発明に用いられる残色低減剤化合物は2種以上を併用して用いてもよい。この場合、それらの化合物は、同一層に添加しても別層に添加してもよい。

【0027】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、塩化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、沃臭化銀若しくは塩沃臭化銀乳剤等が用いられるが、迅速処理性の観点からカラーペーパーとしては、塩化銀含有率が95モル%以上で沃化銀が1.0モル%以下である塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、または塩臭沃化銀乳剤が好ましく、更に塩化銀含有率が97モル%以上で沃化銀が0.5モル%以下である塩沃化銀、または塩臭沃化銀乳剤が好ましい。このようなハロゲン化銀乳剤の中でも、ハロゲン化銀粒子のシェル部分に、全銀モルあたりの沃化銀含有率が0.05～0.75モル%、より好ましくは0.1～0.40モル%となる沃化銀含有相および若しくは全銀モルあたりの臭化銀含有率が0.05～4モル%、より好ましくは0.5～3モル%となる臭化銀含有相を有するものも高感度が得られ、高照度露光適性に優れるため好ましい。

【0028】

カラーネガとしては、沃臭化銀、沃臭塩化銀、臭塩化銀または沃塩化銀であることが好ましく、さらには沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀よりなることが好ましい。沃塩化銀の場合塩化銀を含んでもよいが、好ましくは塩化銀含率が8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは0モル%である。沃化銀含有率については、粒子サイズの分布の変動係数が25%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の粒子サイズ分布の変動係数は小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズ分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。沃化銀含有率に拘わらず、粒子間の沃化銀含量の分布の変動係数は20%以下が好ましく、特に10%以下が好ましい。また、乳剤の沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合沃化銀分布の構造は、2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【0029】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有しているもの、球状、板状のような変則的な結晶を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形が挙げられる。好ましくは実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体または14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）または8面体の結晶粒子、または全投影面積の50%以上を、主平面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子が占めていることが好ましい。平板状粒子の場合、さらに好ましくは全投影面積の50%以上がアスペクト比8以上の粒子で占められ、より好ましくはアスペクト比12以上である。アスペクト比の上限に特に制限はないが、通常200以下、好ましくは100以下である。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体または $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面を主平面とする平板状粒子が好ましく適用される。

【0030】

この平板粒子の対向する $\{111\}$ 主平面を連結する側面は、全側面の75%

以下が $\{111\}$ 面から構成されていることが好ましい。ここで全側面の 75% 以下が $\{111\}$ 面から構成されるとは、1 粒子の平板粒子において全側面の 25% よりも高い比率で $\{111\}$ 面以外の結晶学的な面 ($\{110\}$ 面や、より高指数の面) が存在するということである。本発明においては全側面の 70% 以下が $\{111\}$ 面から構成されていると効果が顕著である。平板粒子の全側面の 75% 以下を $\{111\}$ 面にすることは公知の方法で可能である。

【0031】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第 3, 271, 157 号、同第 3, 531, 289 号、同第 3, 574, 628 号、特開昭 54-1019 号、同 54-158917 号等の各明細書に記載された (a) 有機チオエーテル類；特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号、同 55-2982 号公報等に記載された (b) チオ尿素誘導体；特開昭 53-144319 号公報に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤；特開昭 54-100717 号公報に記載された (d) イミダゾール類；(e) アンモニア；(f) チオシアネート等があげられる。特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0032】

平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許出願公開第 515894 号明細書等を参考にすることができる。また米国特許第 5, 252, 453 号明細書等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第 4, 680, 254 号、同第 4, 680, 255 号、同第 4, 680, 256 号ならびに同第 4, 684, 607 号明細書等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光増感色素も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

【0033】

本発明においては上述した要件を満足する限りにおいて種々の方法によって調

製することが可能である。平板粒子乳剤の調製は通常、核形成、熟成ならびに成長の基本的に3工程よりなる。核形成の工程においては米国特許第4,713,320号および同第4,942,120号明細書に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、同第4,914,014号明細書に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号公報に記載の短時間で核形成を行うことは本発明において用いる平板粒子乳剤の核形成工程においてきわめて有効である。熟成工程においては米国特許第5,254,453号明細書記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、同第5,013,641号明細書記載の高いpHでおこなうことは、本発明において用いる平板粒子乳剤の熟成工程において有効である場合がある。成長工程においては米国特許第5,248,587号明細書記載の低温で成長を行うこと、同第4,672,027号、および同第4,693,964号明細書に記載の沃化銀微粒子を用いることは本発明において用いる平板粒子乳剤の成長工程において特に有効である。さらには、臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することにより成長させることも好ましく用いられる。特開平10-43570号公報に記載の攪拌装置を用いて、上記微粒子乳剤を供給することも可能である。

【0034】

本発明に用いられる乳剤が沃化銀および／若しくは臭化銀を含有する高塩化銀乳剤の場合、沃化物イオンおよび／若しくは臭化物イオンの導入は、沃化物および／若しくは臭化物塩の溶液をそれぞれ単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて沃化物および／若しくは臭化物塩溶液を添加しても良い。後者の場合は、沃化物および／若しくは臭化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、またはヨウ化物および／若しくは臭化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加しても良い。沃化物および／若しくは臭化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から沃化物イオンを開裂させることで沃化物を導入することもできる。また別の沃化物イオン源として、微小沃化銀粒子を用いることもできる。本発明に用いられる乳剤が沃化銀および臭化銀を含有する場合、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物および臭化

物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物および臭化物イオン濃度が減衰していることが好ましい。

【0035】

本発明に用いられる乳剤が臭化銀局在相を含有する場合、臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える臭化銀富有層を有することが好ましく、特に臭化銀含有率が少なくとも10モル%以上の臭化銀局在相を粒子表面にエピタキシャル成長させてつくることが好ましい。臭化銀局在相の臭化銀含有率が10～60モル%であり、かつハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1～20モル%の銀から構成されていることが好ましい。さらに好ましくは臭化銀含有率が20～50モル%であり、かつハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.5～7モル%の銀から構成されているものである。最も好ましくは、臭化銀含有率が30～40モル%であり、かつハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の1～5モル%の銀から構成されているものである。臭化銀富有層の臭化銀含有率の測定は、公知の方法で分析することができる。また、沃化銀富有層を有するハロゲン化銀粒子も同様に好ましいが臭化銀富有層を有することがより好ましい。このような臭化銀富有層の配置は圧力性、処理液組成依存性等の観点から、粒子表面近傍にある必要がある。ここで粒子表面近傍とは、最表面から測って、用いるハロゲン化銀粒子の粒子サイズ（球相当径）の $1/5$ 以内の位置のことである。最表面から測って、用いるハロゲン化銀粒子サイズの $1/10$ 以内の位置であることが好ましい。臭化銀富有層の最も好ましい配置は、立方体または14面体塩化銀粒子のコーナ一部に、臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える局在相がエピタキシャル成長したものである。

【0036】

臭化銀局在相中には、塩化第1イリジウム(III)、臭化第1イリジウム(III)、塩化第2イリジウム(IV)、ヘキサクロロイリジウム(III)酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム、ヘキサアンミンイリジウム(IV)塩、トリオキザラトイリジウム(III)塩、トリオキザラトイリジウム(IV)塩等の第VIII族金属錯イオンを含有させることが好ましい。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して 10^{-9} ～ 10^{-2} モルが好ましい

【0037】

本発明に用いられる乳剤の構造は例えば臭化銀／沃臭化銀／臭化銀からなる3重構造粒子ならびにそれ以上の高次構造も好ましい。構造間の沃化銀含有率の境界は明確なものであっても、連続的になだらかに変化しているものであっても、いずれでも良い。通常、粉末X線回折法を用いた沃化銀含有量の測定では沃化銀含有量の異なる明確な2山を示す様なことはなく、高沃化銀含有率の方向にすそをひいたようなX線回折プロフィールを示す。

【0038】

本発明においては、ハロゲン化銀粒子を形成及び/または成長させる過程で遷移金属イオンを添加し、ハロゲン化銀粒子の内部及び/または表面に金属イオンを組み込むことができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および/または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、りん原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、最も好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0039】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。これらの化合物においてシアン化物イオンは中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル添加することが最も好ましい。中心金属としてイリジウムを用いた場合に配位子として好ましくは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオンまたは臭化物イオンを用いることが好ましい。イリジウム錯体として具体的に好ましくは、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、 $[\text{IrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ 、および $[\text{IrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ である。これらのイリジウム錯体は粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアクア錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル添加することが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル添加することである。

【0040】

本発明において上記の錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいは

それ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むことが好ましい。さらにこれらの方法を組合せてハロゲン化銀粒子内へ含有させることも好ましい。

【0041】

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも好ましいが、特開平4-208936号、同2-125245号、同3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることも出来、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はなく、塩化銀層、塩臭化銀層、臭化銀層、沃塩化銀層、沃臭化銀層に何れに錯体を含有させることも好ましい。

【0042】

本発明に用いられる乳剤が含有する平板状ハロゲン化銀粒子の平均円相当直径としては0.1~10.0 μm であることが好ましく、0.1~5.0 μm であることがさらに好ましい。円相当直径とは粒子の平行な主平面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。また、非平板状粒子の場合、平均球相当直径で0.1~5.0 μm であることが好ましく、0.6~2.0 μm であることがさらに好ましい。これらの範囲が写真乳剤にとって最も感度/粒状比の関係が優れている。平板粒子の場合、平均厚みとしては0.05~1.0 μm であることが好ましい。ここで平均円相当直径とは、均一な乳剤から任意に採取した1000個以上の粒子の円相当直径の平均値をいう。平均厚みについても同様である。本発明に用いられる乳剤が含有するハロゲン化銀粒子は、その粒子サイズの分布が単分散であっても多分散であってもよいが、単分散であることが好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏

差を平均粒子サイズで除したもの) 20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0043】

本発明において用いる乳剤は、意図的な還元増感によって正孔捕獲性銀核を導入することが好ましい。意図的な還元増感とは還元増感剤を添加することにより行われる還元増感を意味する。正孔捕獲性銀核とは現像活性の少ない小さな銀核を意味し、この銀核により感光過程での再結合ロスを防止し感度を高めることが可能となる。正孔捕獲性銀核を導入する方法としては、ハロゲン化銀乳剤の粒子形成において意図的な還元増感を施すことにより可能となる。

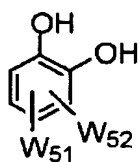
【0044】

還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、二酸化チオ尿素、シラン化合物、ボラン化合物、ジヒドロキシベンゼン類およびその誘導体、ヒドロキシアミン類およびその誘導体などが有効である。本発明において用いる還元増感にはこれらの還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。本発明において好ましい還元増感剤は二酸化チオ尿素、ヒドロキシアミン類およびその誘導体、ジヒドロキシベンゼン類およびその誘導体である。還元増感剤として好ましいジヒドロキシベンゼン類およびその誘導体は一般式(V-1)の化合物および/または一般式(V-2)で表される。

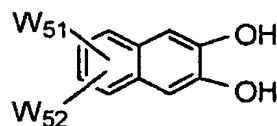
【0045】

【化3】

一般式(V-1)



一般式(V-2)



【0046】

一般式 (V-1) および (V-2) において、 W_{51} 、 W_{52} は各々独立にスルホ基または水素原子を表す。但し、 W_{51} 、 W_{52} の少なくとも1つはスルホ基を表す。スルホ基は一般にはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩等の水可溶性塩である。好ましい化合物として具体的には、4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ジナトリウム、4-スルホカテコールアンモニウム塩、2, 3-ジヒドロキシ-7-スルホナフタレンナトリウム塩、2, 3-ジヒドロキシ-6, 7-ジスルホナフタレンカリウム塩等があげられる。最も好ましい化合物は4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ジナトリウムである。好ましい添加量は添加する系の温度、 pBr 、 pH 、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、一般にはハロゲン化銀1モル当たり0.0005～0.5モル、より好ましくは0.003～0.05モルが用いられる。

【0047】

還元増感剤として好ましいヒドロキシアミン類及びその誘導体は一般式 (A) で表される。



式中、 $R a$ はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基または複素環基を表し、 $R b$ は水素原子または $R a$ で示した基を表わす。

【0048】

$R a$ は更に置換基で置換されていてもよい。これらの置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ヒドロキシアミノ基などが挙げられる。

【0049】

R a は複素環基であることが好ましく、例えば、1, 3, 5-トリアジン-2-イル、1, 2, 4-トリアジン-3-イル、ピリジン-2-イル、ピラジニル、ピリミジニル、プリニル、キノリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、ベンズチアゾリル、ベンズオキサゾリル、チエニル、フリル、イミダゾリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフリル、モルホリニル、フォスフィノリン-2-イルを表す。

【0050】

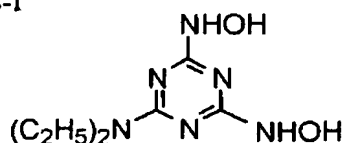
R b は水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子、メチル基がより好ましい。

一般式 (A) で表される化合物の具体例としては、下記の RS-I ~ RS-X が挙げられる。

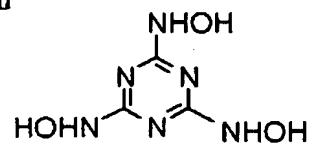
【0051】

【化4】

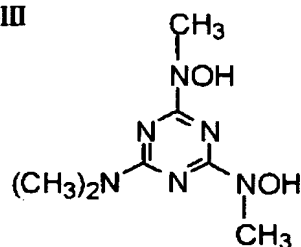
RS-I



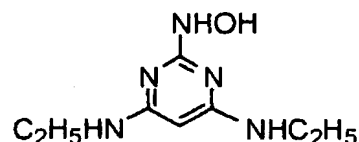
RS-II



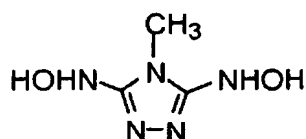
RS-III



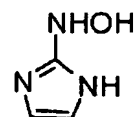
RS-IV



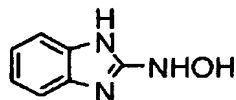
RS-V



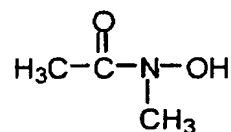
RS-VI



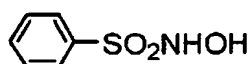
RS-VII



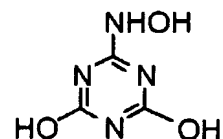
RS-VIII



RS-IX



RS-X



【0052】

還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-3} モルの範囲が適当である。還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。

【0053】

本発明において好ましくは、粒子形成に要する全銀量の50%が添加された後に還元増感剤を添加することにより、正孔捕獲性銀核を形成する。より好ましく

は、粒子形成に要する全銀量の70%が添加された後に還元増感剤を添加することにより、正孔捕獲性銀核を形成する。粒子形成終了時以降に還元増感剤を添加して粒子表面に正孔捕獲性銀核を導入することも本発明においては可能である。粒子形成時に還元増感剤を添加すると、形成された銀核の一部は粒子内部にとどまりえるが一部はしみ出すことにより、粒子表面にも銀核を形成する。本発明においては、このしみ出した銀核を正孔捕獲性銀核として利用することが好ましい。

【0054】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基もしくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸およびこれらの塩など）、特開平11-102045号公報の一般式（I）～（III）のいずれかで表される水溶性還元剤は本発明においても好ましく使用される。

【0055】

分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイ

ズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社, ニューヨーク, ロンドン, 1964 年刊; デー・エム・スターマー (D.M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds - Special topics in heterocyclic chemistry)」, 第 18 章, 第 14 節, 第 482 ~ 515 頁, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社, ニューヨーク, ロンドン, 1977 年刊; 「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」, 2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977 刊, 第 15 章, 第 369 ~ 422 頁, エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊, ニューヨークなどに記載されているものを挙げることができる。

【0056】

さらに説明を加えると、リサーチ・ディスクロージャー (RD) 17643 の 23 ~ 24 頁、RD 18716 の 648 頁右欄 ~ 649 頁右欄、RD 308119 の 996 頁右欄 ~ 998 頁右欄、欧州特許出願公開第 0565096 号明細書の第 65 頁 7 ~ 10 行に記載されているものを好ましく用いることができる。また、米国特許第 5,747,236 号 (特に第 30 ~ 39 頁)、同第 5,340,694 号明細書 (特に第 21 ~ 60 頁、但し、(XI)、(XII)、(XIII) に示されている増感色素において、 n_{12} 、 n_{15} 、 n_{17} 、 n_{18} の数は限定せず、0 以上の整数 (好ましくは 4 以下) とする。) に記載されている、一般式及び具体例で示された増感色素も好ましく用いることができる。

【0057】

分光増感法は、前出の特開昭 62-215272 号公報の第 22 頁右上欄 ~ 第 38 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3-123340 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。一方、臭化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子は公知の

シアニン色素で分光増感されることが好ましい。

【0058】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時にこなうことも、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立ってこなうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号明細書に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0059】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同第2,977,229号、同第3,397,060号、同第3,522,052号、同第3,527,641号、同第3,617,293号、同第3,628,964号、同第3,666,480号、同第3,672,898号、同第3,679,428号、同第3,703,377号、同第3,769,301号、同第3,814,609号、同第3,837,862号、同第4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同第1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各明細書に記載されている。

【0060】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。塩化銀含

有率の高いハロゲン化銀粒子では、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。臭化銀含有率の高いハロゲン化銀においては 5.0×10^{-4} モル以上が好ましく、ハロゲン化銀平均粒径 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の場合は約 $2.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0061】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は硫黄増感及びセレン増感のようなカルコゲン増感、金増感及びパラジウム増感のような貴金属増感あるいは還元増感等の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることが好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明に用いられる乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。このうち、塩化銀含有率の高い粒子では、特に金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0062】

本発明で実施できる好ましい化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T.H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー (RD) 120巻、1974年4月、12008; RD、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711号、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、英国特許第1,315,755号明細書並びに特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載されるように pH 5～8 および温度 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ において硫黄、セレン、テルル、金

、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。

【0063】

金増感の場合には、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。有機配位子を有する金(I)化合物としては、特開平4-267249号公報に記載のビス金(I)メソイオン複素環類、例えば四フッ化硼酸金(I)ビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)、特開平11-218870号公報に記載の有機メルカプト金(I)錯体、例えばカリウムビス(1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩)オーレート(I)5水和物、特開平4-268550号公報に記載の窒素化合物アニオンが配位した金(I)化合物、例えば、ビス(1-メチルヒダントイナート)金(I)ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。また、米国特許第3,503,749号明細書に記載されている金(I)チオレート化合物、特開平8-69074号、同8-69075号、同9-269554号公報に記載の金化合物、米国特許第5,620,841号、同第5,912,112号、同第5,620,841号、同第5,939,245号、同第5,912,111号明細書に記載の化合物も用いることができる。

【0064】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー(RD)37154;ソリッド・ステート・イオニクス(Solid State Ionics)第79巻,60~66頁,1995年刊;Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻,1328頁,1966年刊等に記載されている。コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、

粒径 50 nm 以下のものも用いることができる。添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0065】

パラジウム化合物はパラジウム 2 価塩または 4 価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここで R は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。X はハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0066】

本発明に用いられる乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀 1 モル当り $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当り $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-7}$ である。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当り $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ である。

【0067】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第 3,857,711 号、同第 4,266,018 号および同第 4,054,457 号明細書に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第 2,131,038 号、同第 3,411,914 号、同第 3,554,757 号明細書、特開昭 58-126526 号公報および前述のダフィン著「写真乳剤化学」、138～143 頁に記載されている。

【0068】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} ～ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ～ 5×10^{-7} モルである。

【0069】

また本発明に用いられる乳剤の好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N，N－ジメチルセレノ尿素、N，N－ジエチルセレノ尿素等）、セレノケトン類、セレノアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組合せて用いた方が好ましい場合がある。

【0070】

本発明においては好ましくはチオシアン酸塩が上述した分光増感色素ならびに化学増感剤の添加以前に添加される。好ましくは粒子形成後、より好ましくは脱塩工程終了後に添加される。好ましくは化学増感時にもチオシアン酸塩を添加するのでチオシアン酸塩の添加は2回以上行われることになる。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等が用いられる。通常は水溶液または水可溶性溶媒に溶解して添加される。添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-5} ～ 1×10^{-2} モル、より好ましくは 5×10^{-5} ～ 5×10^{-3} モルである。

【0071】

米国特許第3,772,031号明細書に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0072】

本発明に用いられる乳剤は、水可溶性のラジカルスカベンジャーの存在下で製造されることが好ましい。ラジカルスカベンジャーとは、25℃下でガルビノキシルの $0.05 \text{ mmol dm}^{-3}$ エタノール溶液とテスト化合物の 2.5 mmol dm^{-3} エタノール

ール溶液とを、ストップフロー法により混合し430nmにおける吸光度の時間変化を測定し、実質的にガルビノキシルを消色(430nmの吸光度を減少)させる化合物である。ラジカルスカベンジャーのラジカルスカベンジ速度とは上記に示す方法により求めたガルビノキシルの消色速度定数である。好ましいラジカルスカベンジ速度は、 $0.01\text{mmols}^{-1}\text{dm}^3$ 以上、さらに好ましくは $0.1\sim 10\text{mmols}^{-1}\text{dm}^3$ である。この測定方法は、Microchemical Journal 31, 18~21 (1985)、分光研究第19巻第6号(1970)321項等に記載されている。

【0073】

前記ラジカルスカベンジャーの水可溶性とは以下の式で定義されるn-オクタノール/水系での分配係数によって表される。

$$\log P = \log \{ (R_s)_{\text{octanol}} / (R_s)_{\text{water}} \}$$

式中、 (R_s) はラジカルスカベンジャー濃度であり、 $(R_s)_{\text{octanol}}$ 及び $(R_s)_{\text{water}}$ はそれぞれn-オクタノール、水での濃度を表す。水可溶性であるとは前記 $\log P$ 値が1より小さいことをいう。分配係数は、Journal of Medicinal Chemistry, Vol.18, No.9, 865~868頁(1975)に記載された方法で算出できる。

【0074】

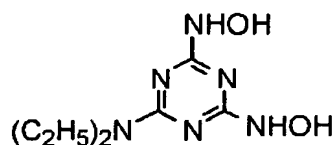
本発明で用いられるラジカルスカベンジャーは、例えば、特開7-72599号公報等に記載のフェノール系化合物、同8-76311号公報及び米国特許第5,719,007号明細書等に記載の一般式(A-I)ないし(A-III)、特開平10-10668号公報に記載の一般式(S2)、同11-15102号公報に記載の一般式(S1)、同10-90819号公報に記載の一般式(S1)等で表されるヒドロキシアミン系化合物などのうち水可溶性のものが挙げられる。

以下に水可溶性のラジカルスカベンジャーの具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

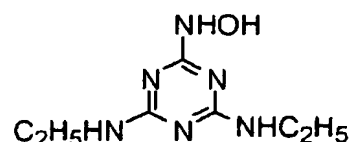
【0075】

【化5】

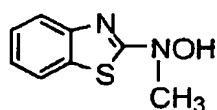
RS-1



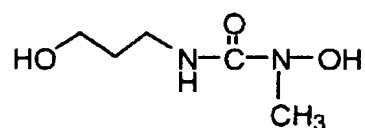
RS-2



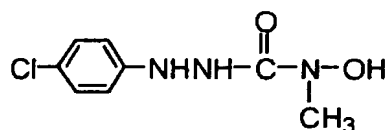
RS-3



RS-4



RS-5



【0076】

水可溶性のラジカルスカベンジャーは、好ましくは乳剤調製時に添加され、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げる事ができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。好ましくは化学増感前、化学増感中または化学増感終了後に添加される。

【0077】

水可溶性のラジカルスカベンジャーの好ましい添加量は上述した添加法および添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀1モル当たり $5 \times 10^{-6} \sim 0.5$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.005$ モルが用いられる。前記ラジカルスカベンジャーは2種以上併用して用いてもよい。ラジカ

ルスカベンジャーは、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒または、これらの混合溶媒に溶解して添加しても、乳化分散により添加してもよい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度の上がるものについては、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良いし、界面活性剤を共存させることもできる。

【0078】

本発明において、平板粒子は転位線を有することが好ましい。平板粒子の転位線は、例えば J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11、57、(1967) や T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35、213、(1972) に記載の方法により観察することができる。転位線の本数は、好ましくは1粒子当たり平均10本以上である。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の本数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の本数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の本数を数えて、数平均として求める。

【0079】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位線は外周にほぼ垂直であり、平板状粒子の中心から辺（外周）までの距離の長さのx%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていることも可能である。

【0080】

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のことともあれば蛇行していることも多い。転位線の位置は以上のように外周上または主平面上または局所的な位置に限定されていても良いし、これらが組み合わされて形成されていても良い。

【0081】

平板粒子乳剤に沃化銀微粒子乳剤を急激に添加した後、臭化銀もしくは沃臭化銀を成長させて転位線を導入する。沃化銀微粒子乳剤を添加する以前もしくは同時に臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始しても良いが、好ましくは沃化銀微粒子乳剤を添加した後に、臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始する。沃化銀微粒子乳剤を添加してから臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始するまでの時間は好ましくは10分以内で1秒以上である。より好ましくは5分以内で3秒以上である。さらに好ましくは1分以内である。この時間間隔は短い程好ましいが、臭化銀もしくは沃臭化銀の成長開始以前が良い。

【0082】

沃化銀微粒子乳剤を添加した後の成長は好ましくは臭化銀である。沃臭化銀の場合には沃化銀含有率は該層に対して好ましくは3モル%以内である。この沃化銀微粒子乳剤の添加後に成長する層の銀量は完成平板粒子乳剤の全銀量を100とした時に、好ましくは5以上50以下である。最も好ましくは10以上30以下である。この層を形成する時の温度、pHおよびpBrは特に制限はないが温度は40℃以上90℃以下、pHは2以上9以下が通常用いられる。より好ましくは50℃以上80℃以下、pHは3以上7以下が用いられる。pBrについては、本発明においては該層の形成終了時のpBrが該層の形成初期時のpBrよりも高くなることが好ましい。好ましくは該層の形成初期のpBrが2.9以下

であり該層の形成終了時の pBr が 1.7 以上である。さらに好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.5 以下であり該層の形成終了時の pBr が 1.9 以上である。最も好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.3 以下 1 以上である。最も好ましくは該層の終了時の pBr が 2.1 以上 4.5 以下である。以上の方法によって本発明における転位線が好ましく導入される。

【0083】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、白黒印画紙、白黒ネガフィルム、レントゲンフィルム、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられる。また、特公平2-32615号、実公平3-39784号公報に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述の R D.No. 17643 の 28 頁、同 N o. 18716 の 647 頁右欄～648 頁左欄、および同 No. 307105 の 879 頁に記載されている。

【0084】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には 2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDCA) とエチレングリコール (EG) とのポリエステルや NDCA とテレフタル酸と EG とのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層 (ラミネート層) の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0085】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有

さず（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0$ g/ミリリットル（以下、ミリリットルを「mL」とも表記する。）であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70$ g/mLがより好ましい。また、紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.5$ がさらに好ましい。

【0086】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1$ g/mLであることが好ましい。本発明に用いられる反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号、同10-333278号、同11-52513号、同11-65024号、欧州特許出願第0880065号、および同第0880066号の各明細書に記載されている例が挙げられる。

【0087】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感光材料の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラズリン系が用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005 \sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のよ

うな反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第 2 種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0088】

また、本発明に係わる感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を 0.35～0.8 の範囲に設定するのが好ましい。

【0089】

本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許出願公開第 0,337,490 号明細書の第 27～76 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を感光材料の 680nm に於ける光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に 2～4 価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを 12 質量%以上（より好ましくは 14 質量%以上）含有させるのが好ましい。

【0090】

本発明に係わる感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許出願公開第 0337490 号明細書の第 27～76 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許出願公開第 0819977 号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。

【0091】

これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平 5-127324 号、同 5-127325 号、同 5-216185 号公報に記載さ

れた水溶性染料が好ましい。

【0092】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていても良い。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意を選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0093】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報3頁右上欄～8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報3頁右上欄～11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号、同第3,459,563号明細書に示されてい

る。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0094】

カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層およびシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

【0095】

イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、Blitz退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色性層は2層または3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0096】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-3

3 1 4 4 号公報、欧州特許出願公開第 0, 3 5 5, 6 6 0 号明細書に記載されているもの、特に欧州特許出願公開第 0, 3 5 5, 6 6 0 号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平 5 - 3 4 8 8 9 号、同 4 - 3 5 9 2 4 9 号、同 4 - 3 1 3 7 5 3 号、同 4 - 2 7 0 3 4 4 号、同 5 - 6 6 5 2 7 号、同 4 - 3 4 5 4 8 号、同 4 - 1 4 5 4 3 3 号、同 2 - 8 5 4 号、同 1 - 1 5 8 4 3 1 号、同 2 - 9 0 1 4 5 号、同 3 - 1 9 4 5 3 9 号、同 2 - 9 3 6 4 1 号公報、欧州特許出願公開第 0 5 2 0 4 5 7 号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0 0 9 7】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについて、下記表 1 ～ 2 の公報に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0 0 9 8】

【表 1】

表 1

| 要 素 | 特開平 7-104448 号 | 特開平 7-77775 号 | 特開平 7-301895 号 |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 反射型支持体 | 第 7 欄 12 行目～ 12 欄 19 行目 | 第 35 欄 43 行目～ 44 欄 1 行目 | 第 5 欄 40 行目～ 9 欄 26 行目 |
| ハロゲン化銀乳剤 | 第 72 欄 29 行目～ 74 欄 18 行目 | 第 44 欄 36 行目～ 46 欄 29 行目 | 第 77 欄 48 行目～ 80 欄 28 行目 |
| 異種金属イオン種 | 第 74 欄 19 行目～ 同欄 44 行目 | 第 46 欄 30 行目～ 47 欄 5 行目 | 第 80 欄 29 行目～ 81 欄 6 行目 |
| 保存安定剤 または 光防止剤 | 第 75 欄 9 行目～ 同欄 18 行目 | 第 47 欄 20 行目～ 同欄 29 行目 | 第 18 欄 11 行目～ 31 欄 37 行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物) |
| 化学増感法 (化学増感剤) | 第 74 欄 45 行目～ 75 欄 6 行目 | 第 47 欄 7 行目～ 同欄 17 行目 | 第 81 欄 9 行目～ 同欄 17 行目 |
| 分光増感法 (分光増感剤) | 第 75 欄 19 行目～ 76 欄 45 行目 | 第 47 欄 30 行目～ 49 欄 6 行目 | 第 81 欄 21 行目～ 82 欄 48 行目 |
| シアノカラー | 第 12 欄 20 行目～ 39 欄 49 行目 | 第 62 欄 50 行目～ 63 欄 16 行目 | 第 88 欄 49 行目～ 89 欄 16 行目 |
| イエローカラー | 第 87 欄 40 行目～ 88 欄 3 行目 | 第 63 欄 17 行目～ 同欄 30 行目 | 第 89 欄 17 行目～ 同欄 30 行目 |
| マゼンタカラー | 第 88 欄 4 行目～ 同欄 18 行目 | 第 63 欄 3 行目～ 64 欄 11 行目 | 第 31 欄 34 行目～ 77 欄 44 行目と 第 88 欄 32 行目～ 同欄 46 行目 |
| カラーの 乳化分散法 | 第 71 欄 3 行目～ 72 欄 11 行目 | 第 61 欄 36 行目～ 同欄 49 行目 | 第 87 欄 35 行目～ 同欄 48 行目 |

【0099】

【表 2】

表 2

| 要 素 | 特開平 7-104448 号 | 特開平 7-77775 号 | 特開平 7-301895 号 |
|---------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|
| 色像保存性 改良剤 (スレイン防止剤) | 第 39 欄 50 行目～ 70 欄 9 行目 | 第 61 欄 50 行目～ 62 欄 49 行目 | 第 87 欄 49 行目～ 88 欄 48 行目 |
| 褪色防止剤 | 第 70 欄 10 行目～ 71 欄 2 行目 | | |
| 染料(着色剤) | 第 77 欄 42 行目～ 78 欄 41 行目 | 第 7 欄 14 行目～ 19 欄 42 行目と 第 50 欄 3 行目～ 欄 51 行 14 目 | 第 9 欄 27 行目～ 18 欄 10 行目 |
| ゼラチン種 | 第 78 欄 42 行目～ 同欄 48 行目 | 第 51 欄 15 行目～ 同欄 20 行目 | 第 83 欄 13 行目～ 同欄 19 行目 |
| 感材の層構成 | 第 39 欄 11 行目～ 同欄 26 行目 | 第 44 欄 2 行目～ 同欄 35 行目 | 第 31 欄 38 行目～ 32 欄 33 行目 |
| 感材の被膜 pH | 第 72 欄 12 行目～ 同欄 28 行目 | | |
| 走査露光 | 第 76 欄 6 行目～ 77 欄 41 行目 | 第 49 欄 7 行目～ 50 欄 2 行目 | 第 82 欄 49 行目～ 83 欄 12 行目 |
| 現像液中の 保恒剤 | 第 88 欄 19 行目～ 89 欄 22 行目 | | |

【0 1 0 0】

本発明において用いられるシアン、マゼンタおよびイエローカプラーとしては、その他、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 9 1 頁右上欄 4 行目～1 2 1 頁左上欄 6 行目、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報の第 3 頁右上欄 1 4 行目～1 8 頁左上欄末行目と第 3 0 頁右上欄 6 行目～3 5 頁右下欄 1 1 行目や、欧州特許出願公開第 0 3 5 5, 6 6 0 号明細書の第 4 頁 1 5 行目～2 7 行目、5 頁 3 0 行目～2 8 頁末行目、4 5 頁 2 9 行目～3 1 行目、4 7 頁 2 3 行目～6 3 頁 5 0 行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明においては、国際公開 WO 9 8 / 3 3 7 6 0 号パンフレットの一般式 (II) および (III)、特開平 1 0 - 2 2 1 8 2 5 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加しても良く、好ましい。

【0 1 0 1】

以下に更に具体的に説明する。

本発明に使用しうるシアンカプラーとしては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平 5 - 3 1 3 3 2 4 号公報の一般式 (I) 又は (II) で表されるカプラーおよび特開平 6 - 3 4 7 9 6 0 号公報の一般式 (I) で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平 1 0 - 3 3 3 2 9 7 号公報に記載の一般式 (A D F) で表されるシアンカプラーが好ましい。

【0 1 0 2】

上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許第 0 4 8 8 2 4 8 号明細書及び欧州特許出願公開第 0 4 9 1 1 9 7 号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第 5, 8 8 8, 7 1 6 号明細書に記載の 2, 5 - ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第 4, 8 7 3, 1 8 3 号、同第 4, 9 1 6, 0 5 1 号明細書に記載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平 8 - 1 7 1 1 8 5 号、同 8 - 3 1 1 3 6 0 号、同 8 - 3 3 9 0 6 0 号公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【0 1 0 3】

また、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許出願公開第 0 3 3 3 1 8 5 号明細書に記載の 3 - ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー（4 2）の 4 当量カプラーに塩素離脱基をもたせて 2 当量化したものや、カプラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭 6 4 - 3 2 2 6 0 号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー例 3、8、3 4 が特に好ましい）、欧州特許出願公開第 0 4 5 6 2 2 6 号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許第 0 4 8 4 9 0 9 号に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0 1 0 4】

本発明に用いられるマゼンタカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載さ

れたような5-ピラズロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号や同第294,785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。

【0105】

特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該公報の段落番号0009~0026はそのまま本発明に適用され、本明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0106】

また、イエローカプラーとしては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許出願公開第0447969号明細書に記載のアシル基に3~5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許出願公開第0482552号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0107】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（または不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号明細書）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。

【0108】

好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号パンフレットの第12頁～30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0109】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、国際公開WO98/33760号パンフレット、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、特開平10-282615号公報および独国特許出願公開第19629142号等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許出願公開第19618786号、欧州特許出願公開第839623号、欧州特許出願公開第842975号、独国特許出願公開第19806846号および仏国特許出願公開第2760460号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0110】

本発明においては紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。

特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31

067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号、欧州特許第711804A号および特表平8-501291号公報等に記載されている化合物である。

【0111】

本発明に係わる感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0112】

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16、P30（1966）に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0113】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微生物を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。

さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

【0114】

本発明に用いられる乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0115】

本発明に用いられる乳剤はその製造工程中にハロゲンのオキソ酸塩以外に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。但し、粒子表面の還元増感によって得られた正孔捕獲性銀核は写真性能上、感度／かぶり比が最適であるように残存する必要がある。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生する感度の増加に寄与しない、かぶり増加の原因となる微小な銀核を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。好ましい酸化剤は、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。

【0116】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に

好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0117】

これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。

【0118】

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。

【0119】

画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0120】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。

各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0121】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデ

デジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0122】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。

【0123】

このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に揭示した特許に詳しく記載されている。

【0124】

また本発明の感光材料を処理するには、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に揭示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

本発明は迅速処理適性を有する感光材料にも好ましく適用される。

【0125】

発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には

、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0126】

本発明に用いられるカラーペーパーで迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは30秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは30秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは150秒以下、更に好ましくは130秒以下6秒以上である。

【0127】

本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号公報に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0128】

また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-1

52695号公報に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。

【0129】

アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0130】

本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャーItem 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号公報に記載されたものを用いることができる。

【0131】

本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

本発明においては、欧州特許出願公開第0789270号や同第0789480号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0132】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジ

アゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に 4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペントアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第 3, 954, 474 号、同第 3, 982, 947 号明細書、特公昭 52-28660 号公報に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭 63-212932 号公報に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0133】

本発明を採用し得るハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カップラー、DIR カップラー等の機能性カップラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許出願公開第 0565096 号明細書（1993 年 10 月 13 日公開）及びこれに引用された公報に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【0134】

1. 層構成：61 頁 23～35 行、61 頁 41 行～62 頁 14 行
2. 中間層：61 頁 36～40 行、
3. 重層効果付与層：62 頁 15～18 行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62 頁 21～25 行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62 頁 26～30 行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62 頁 31～34 行、

7. 乳剤製造法：6 2 頁 3 5 ～ 4 0 行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：6 2 頁 4 1 ～ 4 2 行、
9. 平板粒子：6 2 頁 4 3 ～ 4 6 行、
10. 粒子の内部構造：6 2 頁 4 7 行～ 5 3 行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：6 2 頁 5 4 行～ 6 3 頁 5 行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：6 3 頁 6 ～ 9 行、
13. 乳剤の混合使用：6 3 頁 1 0 ～ 1 3 行、
14. かぶらせ乳剤：6 3 頁 1 4 ～ 3 1 行、
15. 非感光性乳剤：6 3 頁 3 2 ～ 4 3 行、
16. 塗布銀量：6 3 頁 4 9 ～ 5 0 行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ（R D） I t e m 1 7 6 4 3
（1 9 7 8 年 1 2 月）、同 I t e m 1 8 7 1 6 （1 9 7 9 年 1 1 月）及び同 I t
e m 3 0 7 1 0 5 （1 9 8 9 年 1 1 月）に記載されており、下記に各項目および
これに関連する記載個所を示す。

【 0 1 3 5 】

| 添加剤の種類 | R D 17643 | R D 18716 | R D 307105 |
|---------------------------------|-----------|-------------------|------------|
| (1) 化学増感剤 | 23頁 | 648頁右欄 | 866頁 |
| (2) 感度上昇剤 | | 648頁右欄 | |
| (3) 分光増感剤、 強色増感剤 | 23～24頁 | 648頁右欄～ 649頁右欄 | 866～ 868頁 |
| (4) 増 白 剤 | 24頁 | 647頁右欄 | 868頁 |
| (5) かぶり防止剤、 安定剤 | 24～25頁 | 649頁右欄 | 868～ 870頁 |
| (6) 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤 | 25～26頁 | 649頁右欄～ 650頁左欄 | 873頁 |
| (7) ステイン防止剤 | 25頁右欄 | 650左欄～右欄 | 872頁 |
| (8) 色素画像安定剤 | 25頁 | 650頁左欄 | 872頁 |
| (9) 硬 膜 剤 | 26頁 | 651頁左欄 | 874～ 875頁 |

| | | | |
|---------------------|-----------|---------|--------------|
| (10) バインダー | 26 頁 | 651 頁左欄 | 873 ～ 874 頁 |
| (11) 可塑剤、潤滑剤 | 27 頁 | 650 頁右欄 | 876 頁 |
| (12) 塗布助剤、 表面活性剤 | 26 ～ 27 頁 | 650 頁右欄 | 875 ～ 876 頁 |
| (13) スタチック 防止剤 | 27 頁 | 650 頁右欄 | 876 ～ 877 頁 |
| (14) マット剤 | | | 878 ～ 879 頁。 |

【 0 1 3 6 】

18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4 ～ 5 7 行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：6 5 頁 1 ～ 2 行、
20. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3 ～ 7 行、
21. 色素：6 5 頁 7 ～ 1 0 行、
22. カラーカプラー全般：6 5 頁 1 1 ～ 1 3 行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁 1 4 ～ 2 5 行、
24. ポリマーカプラー：6 5 頁 2 6 ～ 2 8 行、
25. 拡散性色素形成カプラー：6 5 頁 2 9 ～ 3 1 行、
26. カラードカプラー：6 5 頁 3 2 ～ 3 8 行、
27. 機能性カプラー全般：6 5 頁 3 9 ～ 4 4 行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 5 ～ 4 8 行、
29. 現像促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 9 ～ 5 3 行、
30. その他の D I R カプラー：6 5 頁 5 4 行～ 6 6 頁 4 行、
31. カプラー分散方法：6 6 頁 5 ～ 2 8 行、
32. 防腐剤・防かび剤：6 6 頁 2 9 ～ 3 3 行、
33. 感光材料の種類：6 6 頁 3 4 ～ 3 6 行、
34. 感光層膜厚と膨潤速度：6 6 頁 4 0 行～ 6 7 頁 1 行、
35. バック層：6 7 頁 3 ～ 8 行、
36. 現像処理全般：6 7 頁 9 ～ 1 1 行、
37. 現像液と現像薬：6 7 頁 1 2 ～ 3 0 行、
38. 現像液添加剤：6 7 頁 3 1 ～ 4 4 行、

39. 反転処理：67頁45～56行、
40. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
41. 現像時間：68頁13～15行、
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
43. 自動現像機：69頁32～40行、
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
45. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
46. 現像薬感光材料内蔵：70頁24～33行、
47. 現像処理温度：70頁34～38行、
48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。

【0137】

また、欧州特許第602600号明細書に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2,6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル／リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0138】

反射（支持体）型ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号並びに同10-202950号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平10-15918

7号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0139】

代表的には、本発明における色相と白地を規定する際の発色現像処理として、富士写真フイルム社製ミニラボ「PP350（商品名）」、処理剤としてCP48Sケミカル（商品名）を用い、感光材料試料に平均濃度のネガフイルムから像様露光を行い発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍になるまで連続処理を行った処理液にて処理を行うものがある。

処理剤のケミカルとしては、富士写真フイルム社製CP45X、CP47L、イーストマンコダック社製RA-100、RA-4（いずれも商品名）等でも構わない。

【0140】

本発明の感光材料が透過型カラー写真感光材料の場合は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、独国特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0141】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0 1 4 2】

また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号明細書、特開昭62-160448号、同63-89850号公報に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0 1 4 3】

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的

な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0 1 4 4】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (R D) No.17643 (1978年12月), 22 ~23頁, I.乳剤製造 (Emulsion preparation and types)、および同No.18716 (1979年11月), 648頁、同No.307105 (1989年11月), 863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P.Glafkides, Chimie et Phisique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第3,574,628号、同第3,655,394号および英国特許第1,413,748号明細書に記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。特に、経時保存性改良のために好ましくは、全投影面積の50%以上がアスペクト比8以上のハロゲン化銀平板粒子で占められる乳剤を用いることができる。アスペクト比の上限に特に制限はないが、30以下が好ましい。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻248~257頁 (1970年)；米国特許第4,434,226号、同第4,414,310号、同第4,433,048号、同第4,439,520号および英国特許第2,112,157号の各明細書に記載の方法により簡単に調製することができる。

【0 1 4 5】

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異

なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【 0 1 4 6 】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR DNo. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

米国特許第4,082,553号明細書に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μ m、特に0.05～0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性

(ハロゲン化銀粒子の質量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0 1 4 7】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02\sim 0.2\mu\text{m}$ がより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

本発明の感光材料の塗布銀量は、 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下が最も好ましい。

【0 1 4 8】

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：欧州特許第502,424A号明細書の式(I)又は(II)で表わされるカプラー；欧州特許第513,496A号明細書の式(1)又は(2)で表わされるカプラー(特に18頁のY-28)；欧州特許第568,037A号明細書のクレーム1の式(I)で表わされるカプラー；米国特許第5,066,576号明細書のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425号公報の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；欧州特許出願公開第498,381号明細書の40頁のクレーム1に記載のカプラー(特に18頁のD-35)；欧州特許出願公開第447,969号明細書の4頁の式

(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁), Y-54(41頁)）；米国特許第4,476,219号明細書のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)のいずれかで表わされるカプラー（特にII-17, 19(カラム17), II-24(カラム19)）。

マゼンタカプラー；特開平3-39737号公報(L-57(11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下)；欧州特許第456,257号明細書のA-4 -63(134頁), A-4 -73, -75(139頁)；欧州特許第486,965号明細書のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)；欧州特許第571,959A号明細書のM-45(19頁)；特開平5-204106号公報の(M-1)(6頁)；特開平4-362631号公報の段落0237のM-22。

シアンカプラー；特開平4-204843号公報のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14～16頁)；特開平4-43345号公報のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42～43頁)；特開平6-67385号公報の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【0149】

ポリマーカプラー；特開平2-44345号公報のP-1, P-5(11頁)。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号明細書、英国特許第2,125,570号明細書、欧州特許第96,873B号明細書、独国特許第3,234,533号明細書に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、欧州特許出願公開第456,257号明細書の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)のいずれかで表わされるイエローカロードシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該明細書に記載のイエローカロードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、米国特許第4,833,069号明細書に記載のマゼンタカロードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、米国特許第4,837,136号明細書の(2)(カラム8)、国際公開W092/11575号パンフレットのクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。

【0150】

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物；欧州特許出願公開第378,236号明細書の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)のいずれかで表わされる化合物（特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-

113(36頁); T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁)), 欧州特許出願公開第436, 938号明細書の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物 (特にD-49(51 頁)), 欧州特許第568, 037A号明細書の式(1)で表わされる化合物 (特に(23)(11 頁)), 欧州特許出願公開第440, 195号明細書の5~6頁に記載の式(I), (II), (III)のいずれかで表わされる化合物 (特に29頁のI-(1)) ; 漂白促進剤放出化合物: 欧州特許出願公開第310, 125号明細書の5頁の式(I)又は(I')で表わされる化合物 (特に61頁の(60), (61))及び特開平6-59411号公報の請求項1の式(I)で表わされる化合物 (特に(7)(7頁)); リガンド放出化合物: 米国特許第4, 555, 478号明細書のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物 (特にカラム12の21~41行目の化合物); ロイコ色素放出化合物: 米国特許第4, 749, 641号明細書のカラム3~8の化合物1~6; 蛍光色素放出化合物: 米国特許第4, 774, 181号明細書のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物 (特にカラム7~10の化合物1~11); 現像促進剤又はカプラー剤放出化合物: 米国特許第4, 656, 123号明細書のカラム3の式(1)、(2)、(3)のいずれかで表わされる化合物 (特にカラム25の(I-22)) 及び欧州特許出願公開第450, 637号明細書の75頁36~38行目のExZK-2; 離脱して初めて色素となる基を放出する化合物: 米国特許第4, 857, 447号明細書のクレーム1の式(I)で表わされる化合物 (特にカラム25~36のY-1~Y-19)。

【0 1 5 1】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒: 特開昭62-215272号公報のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93(140~144頁); 油溶性有機化合物の含浸用ラテックス: 米国特許第4, 199, 363号明細書に記載のラテックス; 現像主薬酸化体スカベンジャー: 米国特許第4, 978, 606号明細書のカラム2の54~62行の式(I)で表わされる化合物 (特にI-, (1), (2), (6), (12) (カラム4~5)、米国特許第4, 923, 787号明細書のカラム2の5~10行の式 (特に化合物1 (カラム3)); ステイン防止剤: 欧州特許第298321A号明細書の4頁30~33行の式(I)~(III)で表される化合物, 特にI-47, 72, III-1, 27(24~48頁); 褪色防止剤: 欧州特許第298321A号明細書のA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164(69~118頁), 米国特許第5, 122, 444号明細書のカラム25~38のII-1~III-23, 特にIII-10, 欧州特許第4

71347A号明細書の8～12頁のI-1～III-4, 特にII-2, 米国特許第5, 139, 931号明細書の¹カラム32～40の²A-1～48, 特に³A-39, ⁴42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: 欧州特許第411324A号明細書の5～24頁のI-1～II-15, 特にI-46; ホルマリンスカベンジャー: 欧州特許第477932A号明細書の24～29頁のSCV-1～28, 特にSCV-8; 硬膜剤: 特開平1-214845号公報の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, 米国特許第4, 618, 573号明細書の⁵カラム13～23の式(VII)～(XII)のいずれかで表わされる化合物(H-1～54), 特開平2-214852号公報の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76), 特にH-14, 米国特許第3, 325, 287号明細書のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭62-168139号公報のP-24, 37, 39(6～7頁); 米国特許第5, 019, 492号明細書のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28, 29; 防腐剤、防黴剤: 米国特許第4, 923, 790号明細書の⁶カラム3～15のI-1～II-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: 米国特許第4, 923, 793号明細書の⁷カラム6～16のI-1～(14), 特にI-1, 60, (2), (13), 米国特許第4, 952, 483号明細書の⁸カラム25～32の化合物1～65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324号公報の化合物50; 染料: 特開平3-156450号公報の15～18頁の⁹a-1～b-20, 特に¹⁰a-1, 12, 18, 27, 35, 36, ¹¹b-5, 27～29頁のV-1～23, 特にV-1, 欧州特許第445627A号明細書の33～55頁のF-I-1～F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, 欧州特許第457153A号明細書の17～28頁のIII-1～36, 特にIII-1, 3, 国際公開W088/04794号パンフレットの8～26頁のDye-1～124の微結晶分散体, 欧州特許第319999A号明細書の6～11頁の化合物1～22, 特に化合物1, 欧州特許第519306A号明細書の式(1)ないし(3)のいずれかで表わされる化合物D-1～87(3～28頁), 米国特許第4, 268, 622号明細書の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10), 米国特許第4, 923, 788号明細書の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9); UV吸収剤: 特開昭46-3335号公報の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r), 101～427(6～9頁), 欧州特許第520938A号明細書の式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁), 欧州特許第521823A号明細書の式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

【0 1 5 2】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は 30 秒以下が好ましく、20 秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3 分 15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を飽和膜厚としたとき、膜厚がその 1/2 に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度 55% 調湿下（2 日）で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン（A.Green）らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr.Sci.Eng.），19 巻、2，124～129 頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 150～400% が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：

$$\left[\left(\text{最大膨潤膜厚} - \text{膜厚} \right) / \text{膜厚} \right] \times 100$$

により計算できる。

【0153】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\sim 20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は 150～500% が好ましい。

本発明の感光材料は、前述の R D.No. 17643 の 28～29 頁、同 No. 18716 の 651 左欄～右欄、および同 No. 307105 の 880～881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0154】

次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。

本発明に使用される発色現像液には、特開平 4-121739 号公報の第 9 頁右上欄 1 行～第 11 頁左下欄 4 行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2

ーヒドロキシエチル) アミノ] アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル) アミノ] アニリンが好ましい。

これらの発色現像主薬は発色現像液 1 L あたり 0.01~0.08モルの範囲で使用する事が好ましく、特に 0.015~0.06モル、更には 0.02~0.05モルの範囲で使用する事が好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の 1.1~3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に 1.3~2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0155】

発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的には N, N-ジ(スルホエチル) ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジ(カルボキシエチル) ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特に N, N-ジ(スルホエチル) ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

保恒剤は 1 L あたり 0.02~0.2モルの範囲で使用する事が好ましく、特に 0.03~0.15モル、更には 0.04~0.1モルの範囲で使用する事が好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の 1.1~3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0156】

発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は 1 L あたり 0.01~0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特に 0.02~0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの 1.1~3倍の濃度で使用する事が好ましい。

【0157】

また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特には10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

発色現像液の補充量は、感光材料1m²あたり80～1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600mL、更には80～400mLが好ましい。

【0158】

発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1Lあたり0.01～0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、1Lあたり0.015～0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

W：1m²の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

V：1m²の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（L）。

【0159】

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558号公報の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。

漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694号、同5-173312号公報に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号公報第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0160】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845号、同4-268552号公報、欧州特許第588,289号、同第591,934号明細書、特開平6-208213号公報に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05~0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1~0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白水の場合は、1Lあたり0.2~1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3~0.8モルを含有させることが好ましい。

【0161】

漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$C R = C T \times (V 1 + V 2) / V 1 + C P$$

C R : 補充液中の成分の濃度

C T : 母液（処理タンク液）中の成分の濃度

C P : 処理中に消費された成分の濃度

V 1 : 1 m²の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量 (mL)

V 2 : 1 m²の感光材料による前浴からの持ち込み量 (mL)。

【0162】

その他、漂白水にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630号公報、R DNo. 17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

漂白水には、感光材料1 m²あたり50~1000mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特には80~500mL、さらには100~300mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白水にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0 1 6 3】

定着能を有する処理液については、特開平4-125558号公報の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169号公報の一般式(I)又は(II)で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762号公報に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059号公報に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【0 1 6 4】

漂白定着または定着工程における補充液の補充量は、感光材料1m²あたり100～1000mLであり、好ましくは150～700mL、特に好ましくは200～600mLである。

漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5：1～1：0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8：1～1：0.8の範囲が好ましい。

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0 1 6 5】

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558号公報、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わって欧州特許第504,609号、同第519,190号明細書に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943号公報に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカップラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559号公報に記載の安定液が好ましく使用できる。

【0166】

水洗および安定液の補充量は、感光材料1m²あたり80～1000mLが好ましく、特には100～500mL、さらには150～300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【0167】

また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652号、同3-53246号、同-355542号、同3-121448号、同3-126030号公報に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0168】

本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第 3 頁右欄 15 行～第 4 頁左欄 32 行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第 3 頁右欄の第 22～28 行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第 5 頁右欄 11 行～第 7 頁右欄最終行までに記載されている。

本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭 63-17453 号公報には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平 4-19655 号公報、同 4-230748 号公報には真空包装した粉末あるいは顆粒、同 4-221951 号公報には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭 51-61837 号公報、特開平 6-102628 号公報には錠剤、特表昭 57-500485 号公報にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0169】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は 500～1500 μ m の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を 20mL/m²・24hrs・atm 以下にすることが好ましい。

【0170】

次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第 6 号（1991 年 4 月 1 日）第 1 頁 5 行～第 10 頁 5 行、及び第 15 頁 8 行～第 24 頁 2 行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム（株）のCR-56処理剤（いずれも商品名）をあげることができる。

【0171】

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

本発明で用いられる磁性体粒子は、 γ -Fe₂O₃などの強磁性酸化鉄、Co被着 γ -Fe₂O₃、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 γ -Fe₂O₃などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS_{BET}で20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化（ σ_s ）は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ A/mであり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ mA/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび／またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号公報に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号公報、同5-81652号公報に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0172】

磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号公報に記載の熱可塑

性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは -40°C ～ 300°C 、質量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号公報に記載されている。

【0173】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号公報に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号公報に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\sim 3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの質量比は好ましくは $0.5:100\sim 60:100$ からなり、より好ましくは $1:100\sim 30:100$ である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、 $0.01\sim 0.50$ が好ましく、 $0.03\sim 0.20$ がより好ましく、 $0.04\sim 0.15$ が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバーロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス

、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号公報等に記載の塗布液が好ましい。

【0174】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を併せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感光材料については、米国特許第5,336,589号、同第5,250,404号、同第5,229,259号、同第5,215,874号、欧州特許第466,130号明細書に記載されている。

【0175】

次に本発明に用いられる支持体、好ましくはポリエステル支持体について記すが、後述する感光材料、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、例えば、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。

本発明に用いられるポリエステルは好ましくはジオール成分と芳香族ジカルボン酸成分とから形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%

～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明に用いられるポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0176】

次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体制膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin（商品名）、日本化薬製のKayaset（商品名）等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0177】

次に、本発明では支持体と感光材料構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0178】

次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、ア

クリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンと p-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げるができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10 μ m）をマツト剤として含有させてもよい。

【0179】

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げるができる。

帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が10⁷ Ω ・cm以下、より好ましくは10⁵ Ω ・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0 μ m結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感光材料への含有量としては、5~500mg/m²が好ましく特に好ましくは10~350mg/m²である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0180】

本発明の感光材料には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸ア

ミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルの好ましい。

【0181】

本発明の感光材料にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比)）、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9\sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために $0.8\mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート($0.2\mu\text{m}$)、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸=9/1(モル比)、 $0.3\mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子($0.25\mu\text{m}$)、コロイダルシリカ($0.03\mu\text{m}$)が挙げられる。

【0182】

次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明に用いられるパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に 25°C 、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmの

カートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの質量は5～15gが好ましい。

【0183】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらは米国特許第4,834,306号、同第5,226,613号明細書に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0184】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（いずれも商品名、順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げるができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z（商品名）等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリム（商品名）のようなレンズ付きフィルムにも好適である。

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

- (1) 受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2) デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）
- (3) フィルム現像
- (4) リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）

)

(5) プリント (C/H/P3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フイルム製SUPER FA8 (商品名)〕に連続自動プリント)

(6) 照合・出荷 (カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷)。

【0185】

これらのシステムとしては、富士フイルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238及び富士フイルムデジタルラボシステム フロンティア (いずれも商品名) が好ましい。ミニラボチャンピオンのフイルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B, AL/FP362B/FP362B, AL (いずれも商品名) が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Q (いずれも商品名) である。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A (いずれも商品名) が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII (いずれも商品名) である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサーSP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサーLP-1000PもしくはレーザープリンターLP-1000W (いずれも商品名) が用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フイルムのDT200/DT100及びAT200/AT100 (いずれも商品名) が好ましい。

【0186】

APシステムは、富士フイルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000 (商品名) を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000 (商品名) に現像済みAPシステムカートリッジフイルムを直接装填したり、ネガフイルム、ポジフイルム、プリントの画像情報を、35mmフイルムスキャナーFE-550 (商品名) やフラットヘッドスキャナーPE-550 (商品名) を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550AL (商品名) やレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフ

ィー3000（商品名）によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピー（登録商標）ディスクやZipディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0187】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1（商品名）に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1（商品名）に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5（商品名）が利用できる。更に、フロッピー（登録商標）ディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリー（商品名）を用いてパソコン上で様々な加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2D（商品名）が好適である。現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16（いずれも商品名）が好ましい。

【0188】

【実施例】

以下に、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0189】

（実施例－1）

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

試料101の作製

①トリアセチルセルロースフィルムの作製

トリアセチルセルロースを通常の溶液流延法により、ジクロロメタン／メタノ

ール = 92/8 (質量比) にトリアセチルセルロースを溶解 (質量で 13%)、可塑剤トリフェニルフォスフェートとビフェニルジフェニルフォスフェートを質量比 2:1 で、合計がトリアセチルセルロースに対して 14% になるように添加したものをバンド法にて作製した。乾燥後の支持体の厚みは 97 μm であった。

【0190】

②下塗り層の内容

上記トリアセチルセルロースフィルムの両面に対して以下の下塗りを施した。数字は下塗り液 1.0 L あたりに含まれる重量を表す。

| | |
|----------|--------|
| ゼラチン | 10.0 g |
| サリチル酸 | 0.5 g |
| グリセリン | 4.0 g |
| アセトン | 700 mL |
| メタノール | 200 mL |
| ジクロロメタン | 80 mL |
| ホルムアルデヒド | 0.1 mg |
| 水を加えて | 1.0 L |

【0191】

③バック層の塗布

上記のように下塗りを施した支持体の片面に以下に示すバック層を塗布した。

| | |
|---|---------|
| 第1層 バインダー: 酸処理ゼラチン (等電点 9.0) | 1.00 g |
| ポリマーラテックス P-2 (平均粒径 0.1 μm) | 0.13 g |
| ポリマーラテックス P-4 (平均粒径 0.2 μm) | 0.23 g |
| 紫外線吸収剤 U-1 | 0.030 g |
| 紫外線吸収剤 U-2 | 0.010 g |
| 紫外線吸収剤 U-3 | 0.010 g |
| 紫外線吸収剤 U-4 | 0.020 g |
| 高沸点有機溶媒 Oi1-2 | 0.030 g |
| 界面活性剤 W-2 | 0.010 g |
| 界面活性剤 W-4 | 3.0 mg |

【0192】

| | | |
|-----|---------------------------------------|---------|
| 第2層 | バインダー：酸処理ゼラチン（等電点 9.0） | 3.10 g |
| | ポリマーラテックス P-4（平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ ） | 0.11 g |
| | 紫外線吸収剤 U-1 | 0.030 g |
| | 紫外線吸収剤 U-3 | 0.010 g |
| | 紫外線吸収剤 U-4 | 0.020 g |
| | 高沸点有機溶媒 Oil-2 | 0.030 g |
| | 界面活性剤 W-2 | 0.010 g |
| | 界面活性剤 W-4 | 3.0mg |
| | 染料 D-2 | 0.10 g |
| | 染料 D-10 | 0.12 g |
| | 硫酸カリウム | 0.25 g |
| | 塩化カルシウム | 0.5mg |
| | 水酸化ナトリウム | 0.03 g |

【0193】

| | | |
|-----|------------------------|---------|
| 第3層 | バインダー：酸処理ゼラチン（等電点 9.0） | 3.30 g |
| | 界面活性剤 W-2 | 0.020 g |
| | 硫酸カリウム | 0.30 g |
| | 水酸化ナトリウム | 0.03 g |

【0194】

| | | |
|-----|--|---------|
| 第4層 | バインダー：石灰処理ゼラチン（等電点 5.4） | 1.15 g |
| | メタクリル酸とメチルメタクリレートの 1:9 の共重合体 （平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ ） | 0.040 g |
| | メタクリル酸とメチルメタクリレートの 6:4 の共重合体 （平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ ） | 0.030 g |
| | 界面活性剤 W-2 | 0.060 g |
| | 界面活性剤 W-1 | 7.0mg |
| | 硬化剤 H-1 | 0.23 g |

【0195】

④感光性乳剤層の塗布

バック層を塗布したのと反対側に、以下に示す感光性乳剤層を塗布し、試料 101 とした。数字は m^2 あたりの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

以下に示したゼラチンは、分子量（質量平均分子量）10 万～20 万のものをを用いた。主な金属イオンの含有率は、カルシウム 2500～3000 ppm、鉄 1～7 ppm、ナトリウム 1500～3000 ppm であった。

またカルシウム含量が 1000 ppm 以下のゼラチンも併用した。

各層は、含有せしめる有機化合物はゼラチンを含む乳化分散物（界面活性剤としては W-2、W-3、W-4 を使用した）として調製し、感光性乳剤、黄色コロイド銀もそれぞれゼラチン分散物として調製し、これらを混合して記載した添加量が得られるようにした塗布液を調製し、塗布に供した。Cpd-H、O、P、Q、染料 D-1、2、3、5、6、8、9、10、H-1、P-3、F-1～9 は水またはメタノール、ジメチルホルムアミド、エタノール、ジメチルアセトアミドなど適当な水混和性有機溶媒に溶解し、各層の塗布液に添加した。

このように調整された各層のゼラチン濃度（ゼラチン固形分の質量／塗布液体積）は、2.5%～15.0% の範囲、また各塗布液の pH は、5.0～8.5 の範囲、ハロゲン化銀乳剤を含む層の塗布液においては、pH 6.0、温度 40℃ に調整したときの pAg の値は 7.0～9.5 の範囲であった。

塗布後は、温度 10℃～45℃ の範囲に保った多段階の乾燥工程にて乾燥し試料を得た。

【0196】

第1層：ハレーション防止層

| | |
|------------|---------|
| 黒色コロイド銀 | 0.20 g |
| ゼラチン | 2.20 g |
| 化合物 Cpd-B | 0.010 g |
| 紫外線吸収剤 U-1 | 0.050 g |
| 紫外線吸収剤 U-3 | 0.020 g |
| 紫外線吸収剤 U-4 | 0.020 g |

| | |
|--------------------|---------|
| 紫外線吸収剤 U - 5 | 0.010 g |
| 紫外線吸収剤 U - 2 | 0.070 g |
| 化合物 C p d - F | 0.20 g |
| 化合物 C p d - R | 0.020 g |
| 化合物 C p d - S | 0.020 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 2 | 0.020 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | 0.020 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 8 | 0.020 g |
| 染料 D - 4 | 1.0m g |
| 染料 D - 8 | 1.0m g |
| 染料 E - 1 の微結晶固体分散物 | 0.05 g |

【 0 1 9 7 】

第 2 層：中間層

| | |
|-------------------|---------|
| ゼラチン | 0.4 g |
| 化合物 C p d - F | 0.050 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | 0.010 g |

【 0 1 9 8 】

第 3 層：感光性乳剤層

| | | |
|-----------------------------------|----|---------|
| 乳剤 R | 銀量 | 0.20 g |
| 乳剤 S | 銀量 | 0.10 g |
| 微粒子沃化銀（平均球相当径 0. 0 5 μ m、立方体） | | |
| | 銀量 | 0.050 g |
| ゼラチン | | 0.5 g |
| 化合物 C p d - M | | 0.030 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | | 0.030 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 7 | | 5.0m g |
| 染料 D - 7 | | 4.0m g |

【 0 1 9 9 】

第 4 層：中間層

| | |
|-------------------|---------|
| ゼラチン | 1.50 g |
| 化合物 C p d - M | 0.10 g |
| 化合物 C p d - F | 0.030 g |
| 化合物 C p d - D | 0.010 g |
| 化合物 C p d - K | 3.0m g |
| 紫外線吸収剤 U - 6 | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | 0.10 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 3 | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 4 | 0.010 g |

【 0 2 0 0 】

第 5 層：低感度赤感性乳剤層

| | | |
|---------------------|----|---------|
| 乳剤 A | 銀量 | 0.15 g |
| 乳剤 B | 銀量 | 0.10 g |
| 乳剤 C | 銀量 | 0.15 g |
| 黄色コロイド銀 | 銀量 | 1.0m g |
| ゼラチン | | 0.60 g |
| カプラー C - 1 | | 0.15 g |
| カプラー C - 2 | | 7.0m g |
| カプラー C - 9 | | 2.0m g |
| 紫外線吸収剤 U - 2 | | 3.0m g |
| 化合物 C p d - D | | 1.0m g |
| 化合物 C p d - J | | 2.0m g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5 | | 0.050 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 1 0 | | 0.010 g |

【 0 2 0 1 】

第 6 層：中感度赤感性乳剤層

| | | |
|------|----|--------|
| 乳剤 C | 銀量 | 0.20 g |
| 乳剤 D | 銀量 | 0.15 g |

内部を被らせた臭化銀乳剤（立方体、球相当平均粒子径 0. 1 1 μ m）

| | | |
|------------------|----|---------|
| | 銀量 | 0.010 g |
| ゼラチン | " | 0.60 g |
| カプラー C-1 | " | 0.15 g |
| カプラー C-2 | | 7.0m g |
| 化合物 C p d-D | | 1.5m g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-5 | | 0.050 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-10 | | 0.010 g |
| 化合物 C p d-T | | 2.0m g |

【0202】

第7層：高感度赤感性乳剤層

| | | |
|------------------|----|---------|
| 乳剤 E | 銀量 | 0.15 g |
| 乳剤 F | 銀量 | 0.20 g |
| ゼラチン | | 1.50 g |
| カプラー C-1 | | 0.70 g |
| カプラー C-2 | | 0.025 g |
| カプラー C-3 | | 0.020 g |
| カプラー C-8 | | 3.0m g |
| 紫外線吸収剤 U-1 | | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-5 | | 0.25 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-9 | | 0.05 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-10 | | 0.10 g |
| 化合物 C p d-D | | 5.0m g |
| 化合物 C p d-L | | 1.0m g |
| 化合物 C p d-T | | 0.020 g |
| 添加物 P-1 | | 0.010 g |
| 添加物 P-3 | | 0.030 g |

【0203】

第8層：中間層

| | |
|------|--------|
| ゼラチン | 0.50 g |
|------|--------|

| | |
|-------------------|---------|
| 添加物 P - 2 | 0.10 g |
| 染料 D - 5 | 0.020 g |
| 染料 D - 9 | 6.0 m g |
| 化合物 C p d - I | 0.020 g |
| 化合物 C p d - O | 3.0 m g |
| 化合物 C p d - P | 5.0 m g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | 0.050 g |

【 0 2 0 4 】

第 9 層：中間層

| | | |
|-------------------|----|---------|
| 黄色コロイド銀 | 銀量 | 3.0 m g |
| ゼラチン | | 1.00 g |
| 添加物 P - 2 | | 0.05 g |
| 化合物 C p d - A | | 0.050 g |
| 化合物 C p d - D | | 0.030 g |
| 化合物 C p d - M | | 0.10 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 3 | | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | | 0.10 g |

【 0 2 0 5 】

第 1 0 層：低感度緑感性乳剤層

| | | |
|-------------------|----|---------|
| 乳剤 G | 銀量 | 0.15 g |
| 乳剤 H | 銀量 | 0.15 g |
| 乳剤 I | 銀量 | 0.15 g |
| ゼラチン | | 1.00 g |
| カプラー C - 4 | | 0.080 g |
| カプラー C - 5 | | 0.050 g |
| 化合物 C p d - B | | 0.010 g |
| 化合物 C p d - G | | 2.5 m g |
| 化合物 C p d - K | | 2.0 m g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 2 | | 0.020 g |

| | |
|---------------|---------|
| 高沸点有機溶媒 Oil-5 | 0.020 g |
| 添加剤 P-1 | 5.0mg |

【0206】

第11層: 中感度緑感性乳剤層

| | | |
|---------------|----|---------|
| 乳剤 I | 銀量 | 0.10 g |
| 乳剤 J | 銀量 | 0.20 g |
| ゼラチン | | 0.50 g |
| カプラー C-4 | | 0.10 g |
| カプラー C-5 | | 0.050 g |
| カプラー C-6 | | 0.010 g |
| 化合物 Cp d-B | | 0.020 g |
| 化合物 Cp d-U | | 8.0mg |
| 高沸点有機溶媒 Oil-2 | | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 Oil-5 | | 0.020 g |
| 添加剤 P-1 | | 0.010 g |

【0207】

第12層: 高感度緑感性乳剤層

| | | |
|--|----|---------|
| 乳剤 K | 銀量 | 0.40 g |
| 内部を被らせた臭化銀乳剤 (立方体、球相当平均粒子径 0.11 μ m) | | |
| | 銀量 | 5.0mg |
| ゼラチン | | 1.20 g |
| カプラー C-4 | | 0.60 g |
| カプラー C-5 | | 0.30 g |
| カプラー C-7 | | 0.10 g |
| 化合物 Cp d-B | | 0.030 g |
| 化合物 Cp d-U | | 0.030 g |
| 添加剤 P-1 | | 0.10 g |

【0208】

第13層: イエローフィルター層

| | | |
|--------------------|-----|---------|
| 黄色コロイド銀 | 銀量 | 2.0m g |
| ゼラチン | " " | 1.0 g " |
| 化合物 C p d - C | " " | 0.010 g |
| 化合物 C p d - M | | 0.020 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 1 | | 0.020 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | | 0.020 g |
| 染料 E - 2 の微結晶固体分散物 | | 0.25 g |

【 0 2 0 9 】

第 1 4 層：感光性乳剤層

| | | |
|-------------------|----|--------|
| 乳剤 T | 銀量 | 0.20 g |
| ゼラチン | | 0.40 g |
| カプラー C - 1 | | 5.0m g |
| カプラー C - 2 | | 0.5m g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5 | | 2.0m g |
| 化合物 C p d - Q | | 0.20 g |
| 染料 D - 6 | | 4.0m g |

【 0 2 1 0 】

第 1 5 層：低感度青感性乳剤層

| | | |
|---------------|----|---------|
| 乳剤 L | 銀量 | 0.10 g |
| 乳剤 M | 銀量 | 0.10 g |
| 乳剤 N | 銀量 | 0.10 g |
| ゼラチン | | 0.80 g |
| カプラー C - 8 | | 0.030 g |
| カプラー C - 9 | | 0.030 g |
| カプラー C - 1 0 | | 0.30 g |
| 化合物 C p d - B | | 0.015 g |
| 化合物 C p d - I | | 8.0m g |
| 化合物 C p d - K | | 1.0m g |
| 紫外線吸収剤 U - 5 | | 0.015 g |

| | | |
|-----------|--|---------|
| 添加剤 P - 1 | | 0.020 g |
|-----------|--|---------|

| | | |
|-------------|--|--|
| 【 0 2 1 1 】 | | |
|-------------|--|--|

第 1 6 層：中感度青感性乳剤層

| | | |
|---------------|----|---------|
| 乳剤 N | 銀量 | 0.20 g |
| 乳剤 O | 銀量 | 0.20 g |
| ゼラチン | | 0.80 g |
| カプラー C - 8 | | 0.030 g |
| カプラー C - 9 | | 0.030 g |
| カプラー C - 1 0 | | 0.30 g |
| 化合物 C p d - B | | 0.010 g |
| 化合物 C p d - E | | 0.020 g |
| 化合物 C p d - N | | 2.0m g |
| 紫外線吸収剤 U - 5 | | 0.015 g |
| 添加剤 P - 1 | | 0.020 g |

| | | |
|-------------|--|--|
| 【 0 2 1 2 】 | | |
|-------------|--|--|

第 1 7 層：高感度青感性乳剤層

| | | |
|-------------------|----|---------|
| 乳剤 P | 銀量 | 0.20 g |
| 乳剤 Q | 銀量 | 0.15 g |
| ゼラチン | | 2.00 g |
| カプラー C - 8 | | 0.10 g |
| カプラー C - 9 | | 0.15 g |
| カプラー C - 1 0 | | 1.10 g |
| カプラー C - 3 | | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5 | | 0.020 g |
| 化合物 C p d - B | | 0.060 g |
| 化合物 C p d - D | | 3.0m g |
| 化合物 C p d - E | | 0.020 g |
| 化合物 C p d - F | | 0.020 g |
| 化合物 C p d - N | | 5.0m g |

| | |
|------------|---------|
| 紫外線吸収剤 U-5 | 0.060 g |
| 添加剤 P-1 | 0.010 g |

【0213】

第18層: 第1保護層

| | |
|---------------|---------|
| ゼラチン | 0.70 g |
| 紫外線吸収剤 U-1 | 0.020 g |
| 紫外線吸収剤 U-5 | 0.030 g |
| 紫外線吸収剤 U-2 | 0.10 g |
| 化合物 C p d-B | 0.030 g |
| 化合物 C p d-O | 5.0 mg |
| 化合物 C p d-A | 0.030 g |
| 化合物 C p d-H | 0.20 g |
| 染料 D-1 | 8.0 mg |
| 染料 D-2 | 0.010 g |
| 染料 D-3 | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 Oil-3 | 0.040 g |

【0214】

第19層: 第2保護層

| | | |
|--|----|---------|
| コロイド銀 | 銀量 | 2.5 mg |
| 微粒子沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ 、AgI 含量 1モル%) | | |
| | 銀量 | 0.10 g |
| ゼラチン | | 0.80 g |
| 紫外線吸収剤 U-2 | | 0.030 g |
| 紫外線吸収剤 U-5 | | 0.030 g |
| 高沸点有機溶媒 Oil-3 | | 0.010 g |

【0215】

第20層: 第3保護層

| | |
|--|--------|
| ゼラチン | 1.00 g |
| ポリメチルメタクリレート (平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$) | |

| | |
|--|---------|
| | 0.10 g |
| メチルメタクリレートとメタクリル酸の 6 : 4 の共重合体 (平均粒径 $1.5\mu\text{m}$) | 0.15 g |
| シリコンオイル SO-1 | 0.20 g |
| 界面活性剤 W-1 | 0.020 g |
| 界面活性剤 W-2 | 0.040 g |

【0216】

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤 F-1 ~ F-9 を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤 H-1 及び塗布用、乳化用界面活性剤 W-2、W-3、W-4 を添加した。

更に防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

以上のように作製した試料 101 の乾燥状態での塗布膜厚は $25.8\mu\text{m}$ 、温度 25°C で蒸留水で膨潤させた場合の膨潤率は、1.78 倍であった。

【0217】

【表 3】

表 3

| 試料 101 に用いた沃臭化銀乳剤 | | | | | | | | | |
|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|-------------------------|------------------------|--------|---|---|
| 乳剤 | 特徴 | 球相当 平均粒径 (μm) | 変動係数 (%) | 平均 AgI 含率 (%) | 沃臭化銀粒 子の沃臭化銀粒 成構造 | 粒子表面の AgI 含率 (%) | その他の特徴 | | |
| | | | | | | | ① | ② | ③ |
| A | 単分散 14 面体粒子 | 0.18 | 10 | 3.5 | 3 重構造 | 2.5 | ○ | ○ | ④ |
| B | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 3.0 | 0.20 | 10 | 2.5 | 4 重構造 | 2.5 | | | ○ |
| C | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4.5 | 0.32 | 11 | 1.8 | 3 重構造 | 0.1 | | ○ | ○ |
| D | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 6.0 | 0.32 | 21 | 4.8 | 3 重構造 | 2.0 | | ○ | ○ |
| E | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 6.0 | 0.48 | 12 | 2.0 | 4 重構造 | 1.3 | | ○ | |
| F | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 8.0 | 0.65 | 12 | 1.6 | 3 重構造 | 0.6 | | ○ | ○ |
| G | 単分散立方体粒子 | 0.14 | 9 | 3.5 | 4 重構造 | 0.3 | ○ | | ○ |
| H | 単分散立方体粒子 | 0.22 | 12 | 1.9 | 4 重構造 | 0.7 | | ○ | ○ |
| I | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4.0 | 0.35 | 12 | 3.5 | 5 重構造 | 1.5 | ○ | ○ | ○ |
| J | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 7.0 | 0.40 | 21 | 2.0 | 4 重構造 | 2.2 | | ○ | ○ |
| K | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 8.5 | 0.65 | 13 | 1.7 | 3 重構造 | 1.3 | ○ | ○ | ○ |

【0218】

【表 4】

表 4 (表 3 の続き)

| | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------------|-------|----|-------|-------|------|--|---|---|---|---|---|
| L | 単分散 14 面体粒子 | 0. 30 | 9 | 7. 5 | 3 重構造 | 0. 8 | | | | ○ | | ○ |
| M | 単分散 14 面体粒子 | 0. 30 | 9 | 7. 5 | 3 重構造 | 2. 5 | | | | | ○ | |
| N | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 3. 0 | 0. 35 | 13 | 2. 1 | 5 重構造 | 4. 0 | | ○ | | ○ | | |
| O | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 5. 0 | 0. 45 | 9 | 2. 5 | 4 重構造 | 1. 0 | | | ○ | ○ | | ○ |
| P | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 9. 0 | 0. 70 | 21 | 2. 8 | 3 重構造 | 0. 5 | | ○ | | | | ○ |
| Q | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 9. 0 | 0. 85 | 8 | 1. 0 | 4 重構造 | 0. 5 | | ○ | | | | ○ |
| R | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 5. 0 | 0. 40 | 15 | 8. 0 | 4 重構造 | 4. 0 | | ○ | | | | ○ |
| S | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4. 0 | 0. 70 | 13 | 12. 5 | 4 重構造 | 3. 0 | | | ○ | ○ | | ○ |
| T | 単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4. 0 | 0. 45 | 13 | 10. 5 | 4 重構造 | 2. 8 | | ○ | ○ | | | ○ |

(その他の特徴)

- ①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。
 ②: 後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。
 ③: 粒子形成中にロジウム塩を添加した。
 ④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で 10% の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシエル付けした。
 ⑤: 1 粒子当たり平均 10 本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。

なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。

また粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。

また、乳剤 B, C, E, H, J, N, Q, R, S, T には、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。

【0219】

【表 5】

表 5

| 乳剤 | 添加した増感色素 | ハロゲン化銀 1mol あたりの添加量 (g) | 増感色素添加時期 |
|----|----------|-------------------------|----------|
| A | S-1 | 0.01 | 後熟した後 |
| | S-2 | 0.20 | 後熟する前 |
| | S-3 | 0.02 | " |
| | S-8 | 0.08 | " |
| | S-13 | 0.05 | " |
| B | S-2 | 0.20 | 後熟する前 |
| | S-8 | 0.08 | " |
| | S-13 | 0.05 | " |
| | S-14 | 0.01 | " |
| C | S-2 | 0.20 | 後熟する前 |
| | S-8 | 0.08 | " |
| | S-13 | 0.20 | " |
| D | S-2 | 0.20 | 後熟した後 |
| | S-3 | 0.05 | " |
| | S-8 | 0.08 | 後熟する前 |
| | S-13 | 0.25 | " |
| E | S-1 | 0.01 | 後熟する前 |
| | S-2 | 0.25 | " |
| | S-8 | 0.05 | " |
| | S-13 | 0.25 | 後熟した後 |

【0220】

【表 6】

表 6 (表 5 の続き)

| | | | |
|-----|------|------|-------|
| F | S-2 | 0.25 | 後熟する前 |
| | S-3 | 0.02 | " |
| | S-8 | 0.05 | " |
| G | S-4 | 0.33 | 後熟した後 |
| | S-5 | 0.05 | " |
| | S-12 | 0.1 | " |
| H | S-4 | 0.25 | 後熟する前 |
| | S-5 | 0.05 | 後熟した後 |
| | S-9 | 0.10 | 後熟する前 |
| | S-14 | 0.02 | 後熟した後 |
| I | S-4 | 0.3 | 後熟する前 |
| | S-9 | 0.2 | " |
| | S-12 | 0.1 | " |
| J | S-4 | 0.35 | 後熟する前 |
| | S-5 | 0.05 | 後熟した後 |
| | S-12 | 0.1 | 後熟する前 |
| K | S-4 | 0.3 | 後熟する前 |
| | S-9 | 0.05 | " |
| | S-12 | 0.1 | " |
| | S-14 | 0.02 | " |
| L、M | S-6 | 0.1 | 後熟した後 |
| | S-10 | 0.2 | " |
| | S-11 | 0.05 | " |
| N | S-6 | 0.05 | 後熟した後 |
| | S-7 | 0.05 | " |
| | S-10 | 0.25 | " |
| | S-11 | 0.05 | " |

【0221】

【表 7】

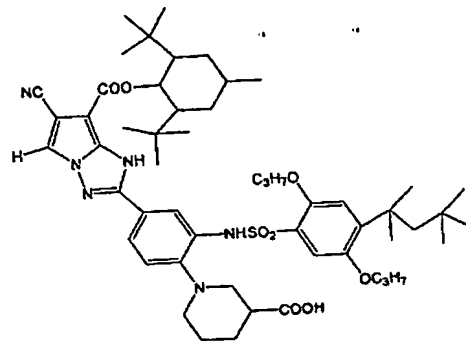
表 7 (表 6 の続き)

| | | | |
|---|------|------|-------|
| O | S-10 | 0.4 | 後熟した後 |
| | S-11 | 0.15 | " |
| P | S-6 | 0.05 | 後熟した後 |
| | S-7 | 0.05 | " |
| | S-10 | 0.3 | 後熟する前 |
| | S-11 | 0.1 | " |
| Q | S-6 | 0.05 | 後熟する前 |
| | S-7 | 0.05 | " |
| | S-10 | 0.2 | " |
| | S-11 | 0.25 | " |
| R | S-15 | 0.35 | 後熟した後 |
| | S-4 | 0.15 | " |
| S | S-15 | 0.30 | 後熟した後 |
| | S-4 | 0.20 | " |
| | S-10 | 0.05 | 後熟する前 |
| T | S-6 | 0.05 | 後熟する前 |
| | S-10 | 0.30 | " |

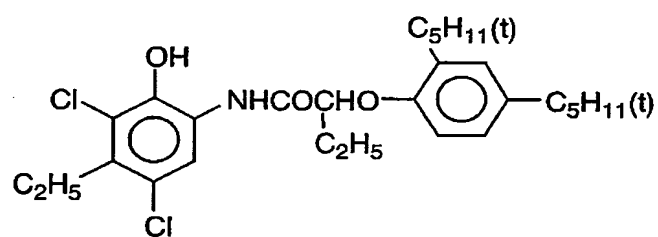
【0222】

【化6】

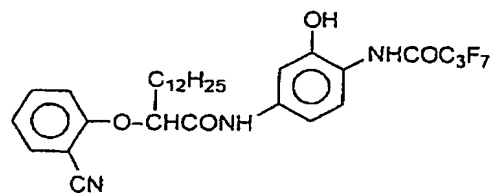
C-1



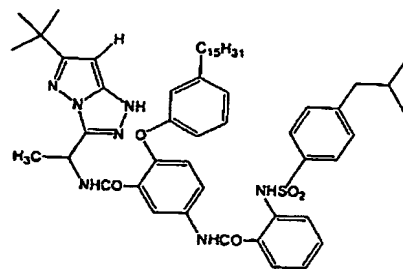
C-2



C-3



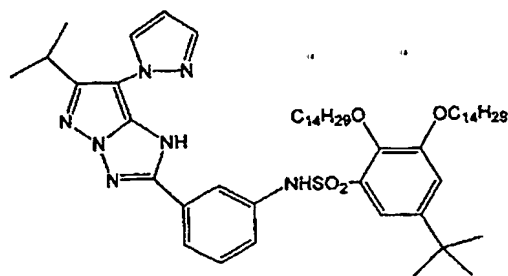
C-4



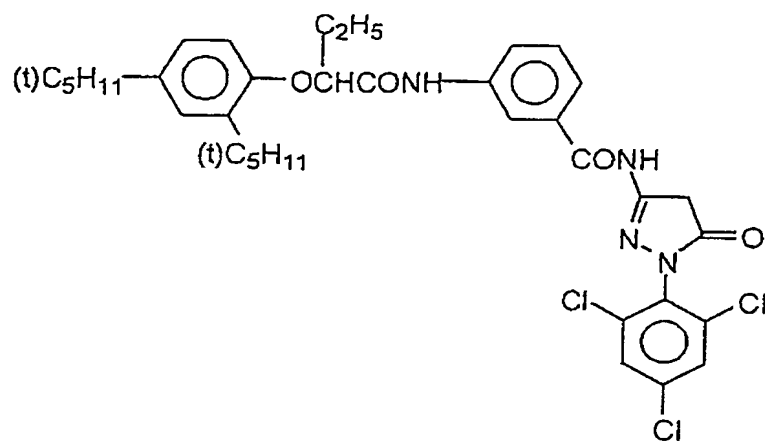
【0 2 2 3】

【化7】

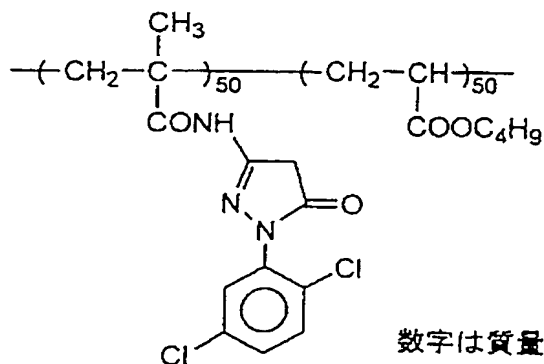
C-5



C-6



C-7



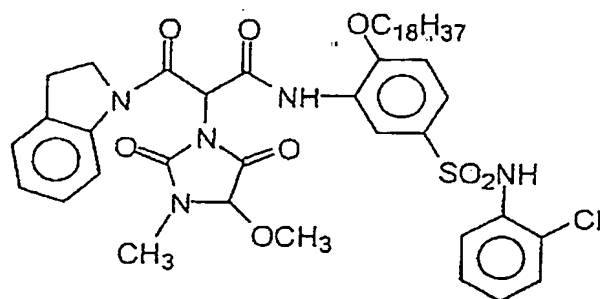
数字は質量%

平均分子量: 約25,000

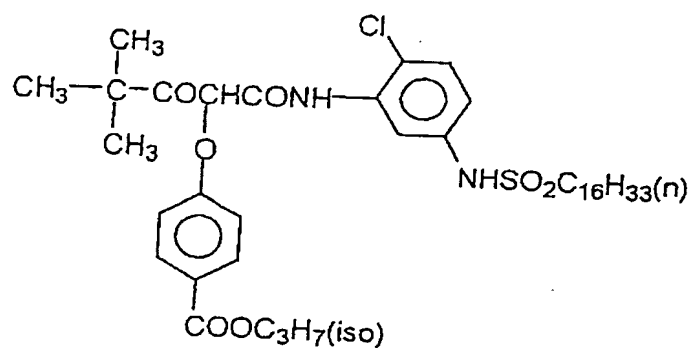
【0224】

【化 8】

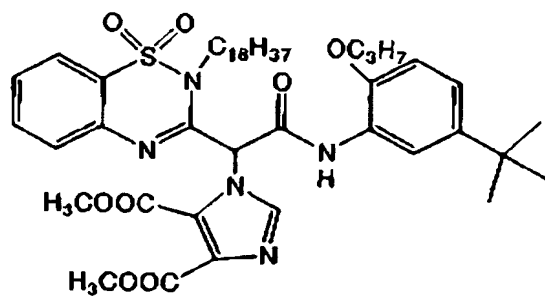
C-8



C-9



C-10

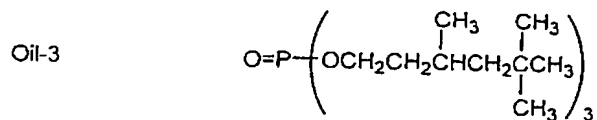


【0225】

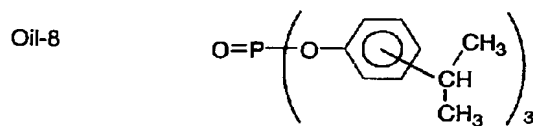
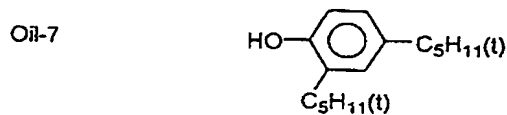
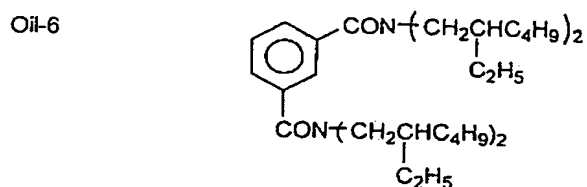
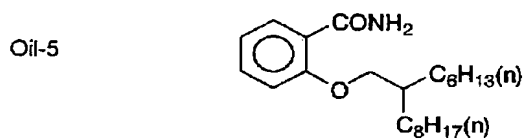
【化9】

Oil-1 リン酸トリ-*n*-ヘキシル

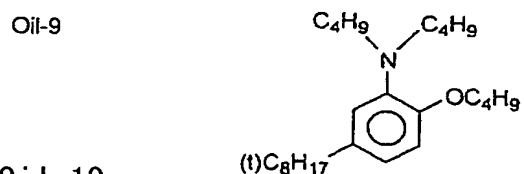
Oil-2 リン酸トリクレジル



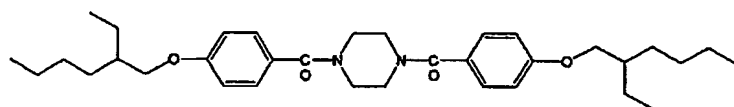
Oil-4 リン酸トリシクロヘキシル



(異性体の混合物)



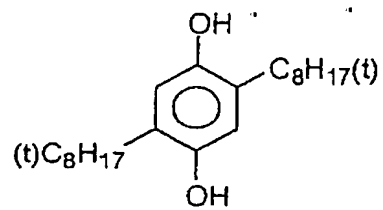
Oil-10



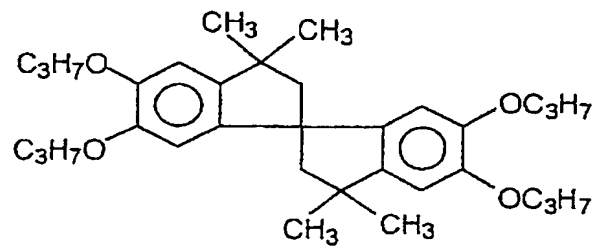
【0226】

【化 10】

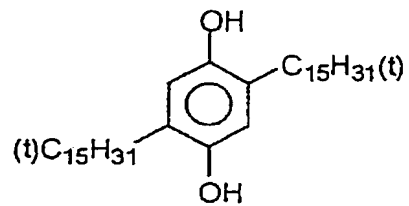
Cpd-A



Cpd-B



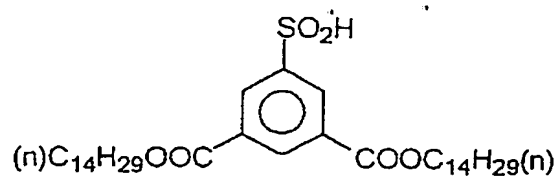
Cpd-C



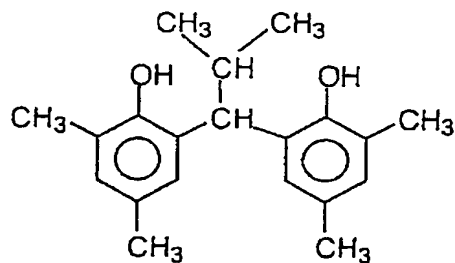
【0227】

【化 11】

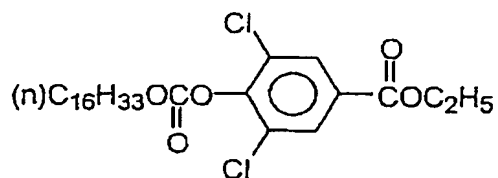
Cpd-D



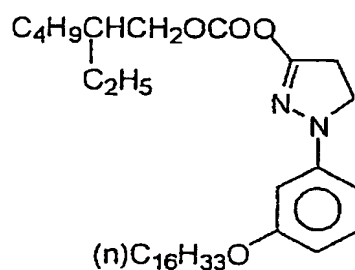
Cpd-E



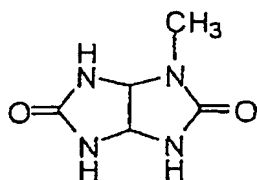
Cpd-F



Cpd-G



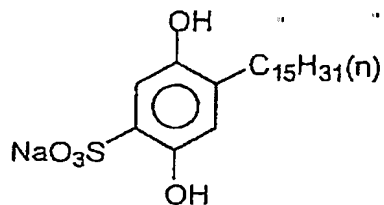
Cpd-H



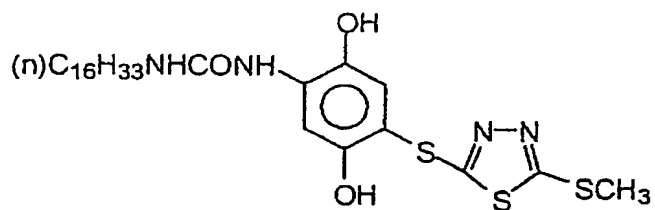
【0228】

【化 1 2】

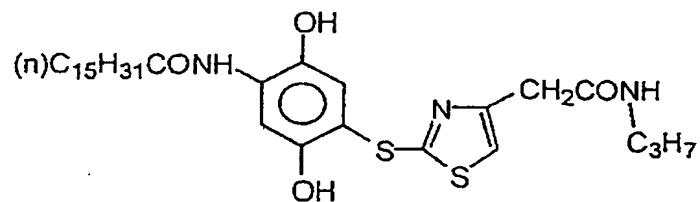
Cpd-I



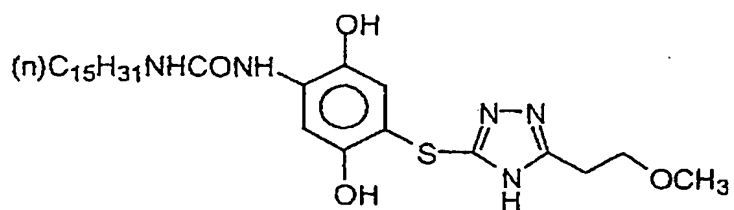
Cpd-J



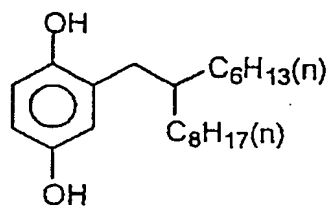
Cpd-K



Cpd-L



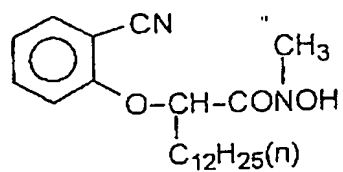
Cpd-M



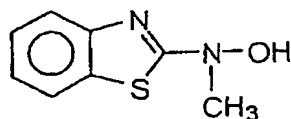
【 0 2 2 9 】

【化 13】

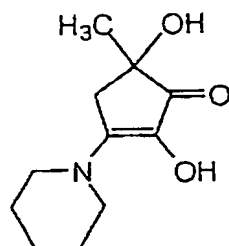
Cpd-N



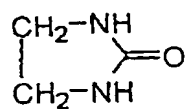
Cpd-O



Cpd-P



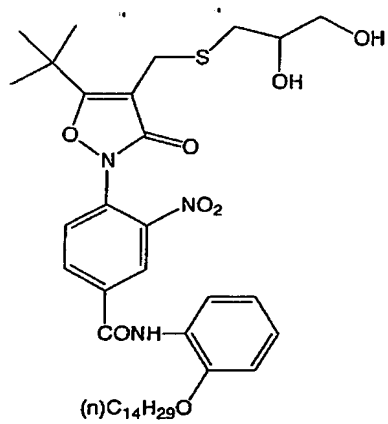
Cpd-Q



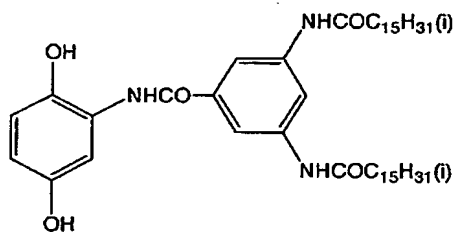
【0230】

【化 14】

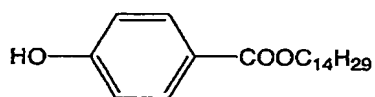
Cpd-R



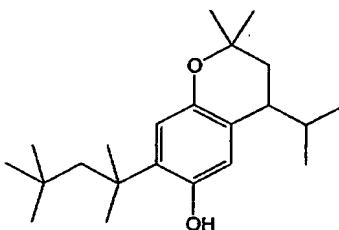
Cpd-S



Cpd-T



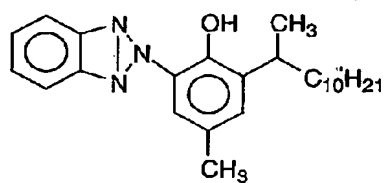
Cpd-U



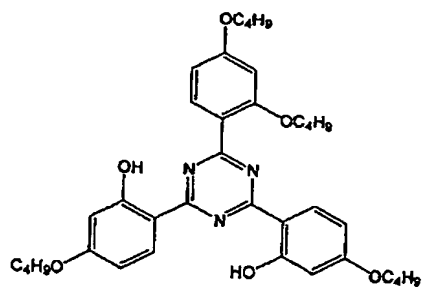
【0231】

【化 15】

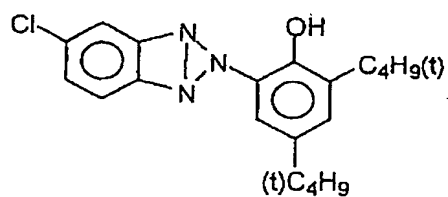
U-1



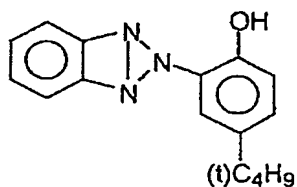
U-2



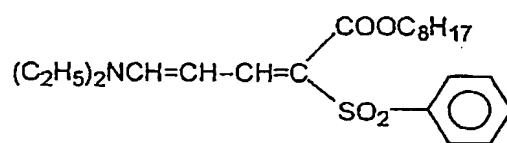
U-3



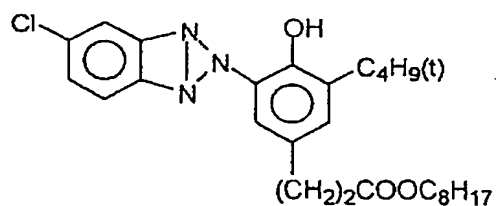
U-4



U-5



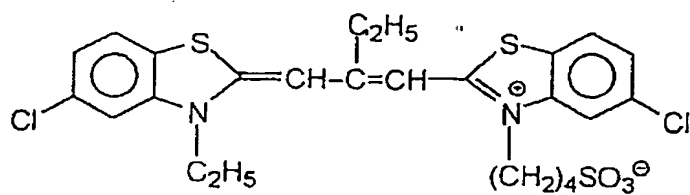
U-6



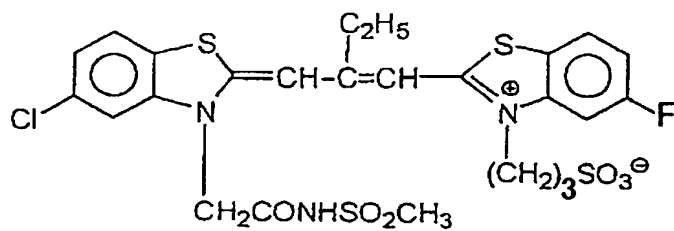
【 0 2 3 2 】

【化16】

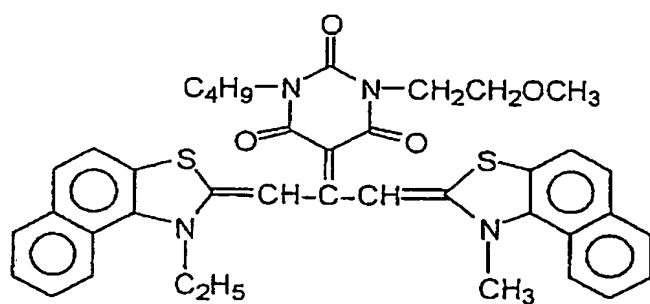
S-1



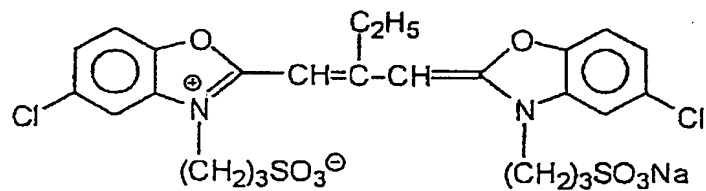
S-2



S-3



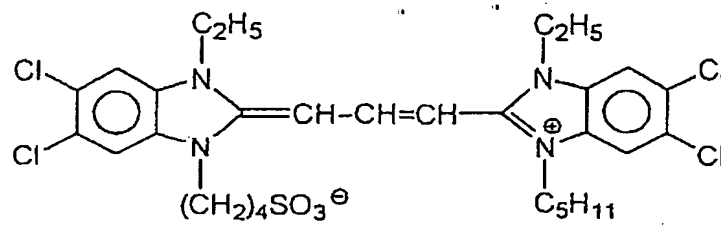
S-4



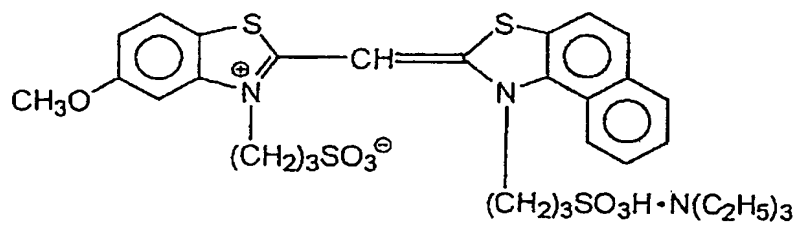
【0233】

【化 17】

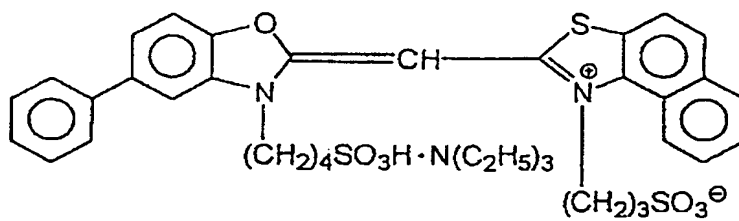
S-5



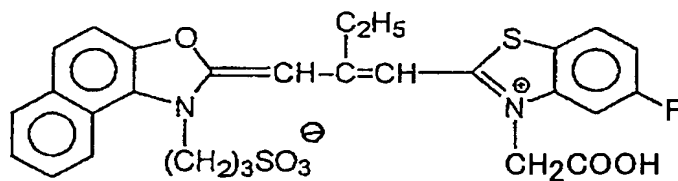
S-6



S-7



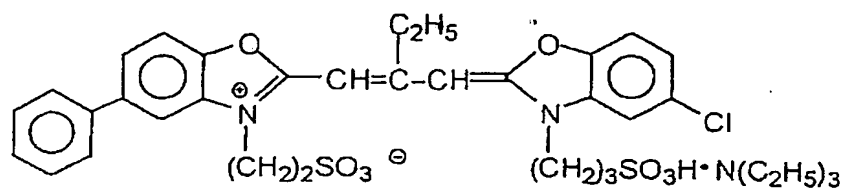
S-8



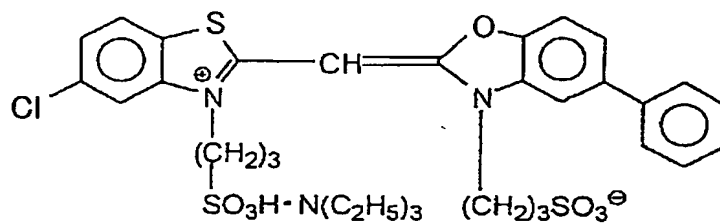
【 0 2 3 4 】

【化 18】

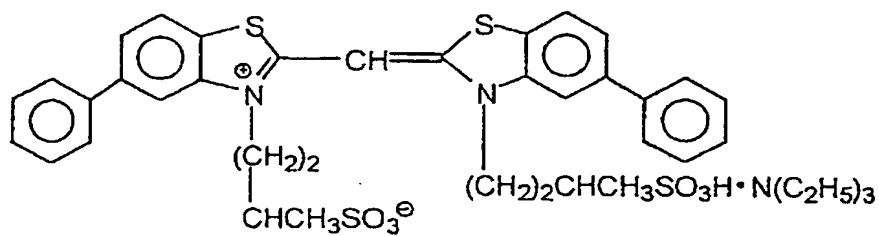
S-9



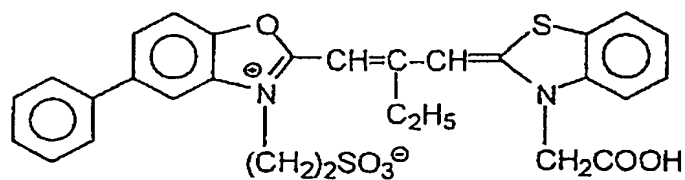
S-10



S-11



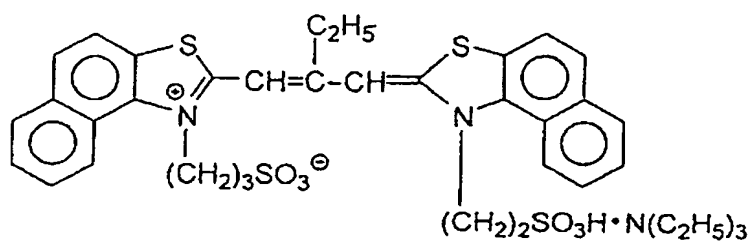
S-12



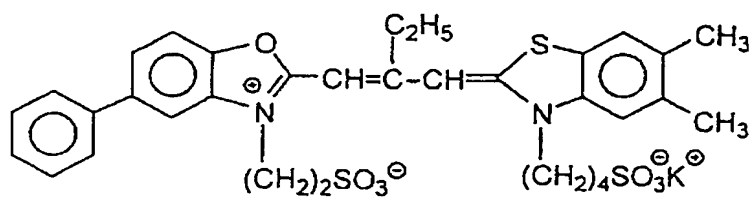
【 0 2 3 5 】

【化 19】

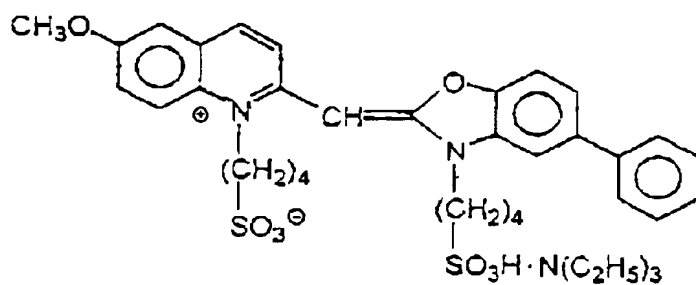
S-13



S-14



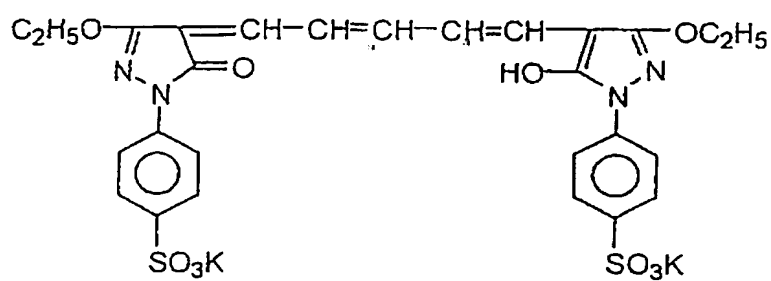
S-15



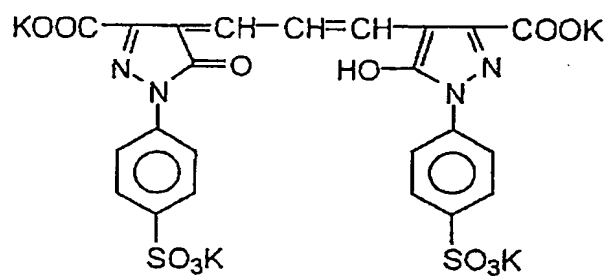
【0236】

【化 20】

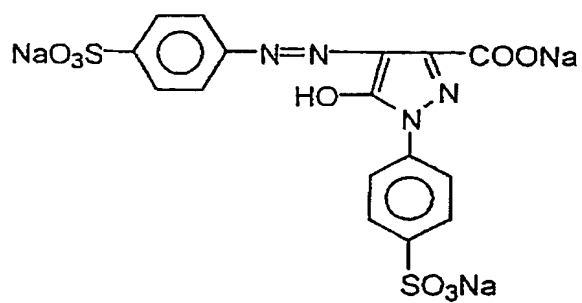
D-1



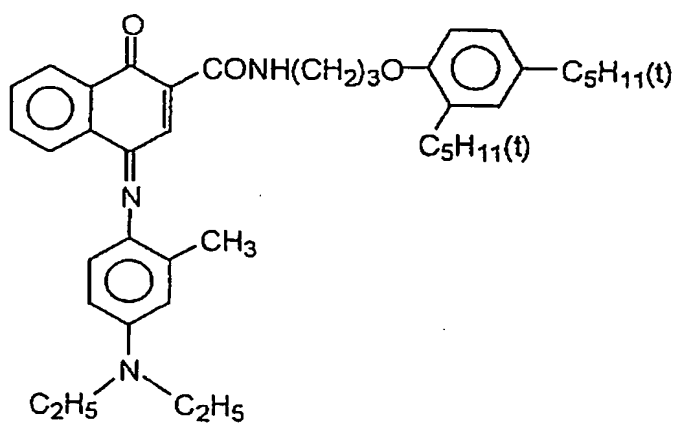
D-2



D-3



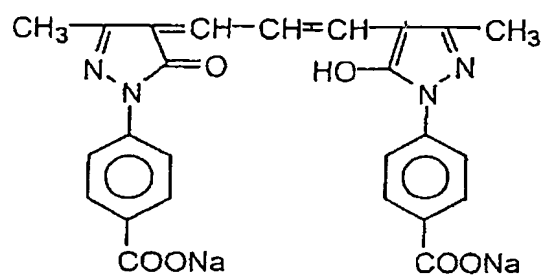
D-4



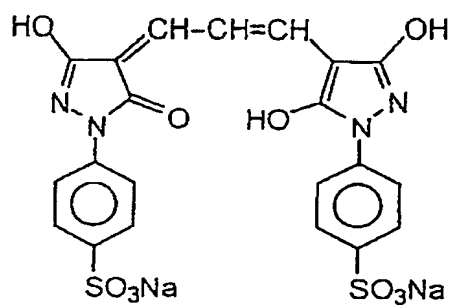
【0237】

【化 21】

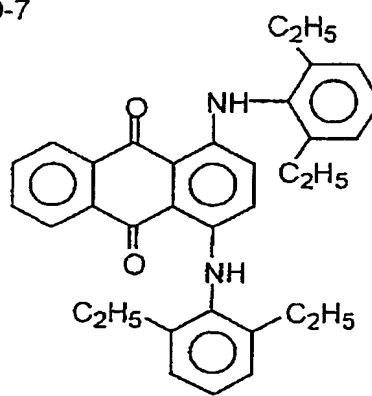
D-5



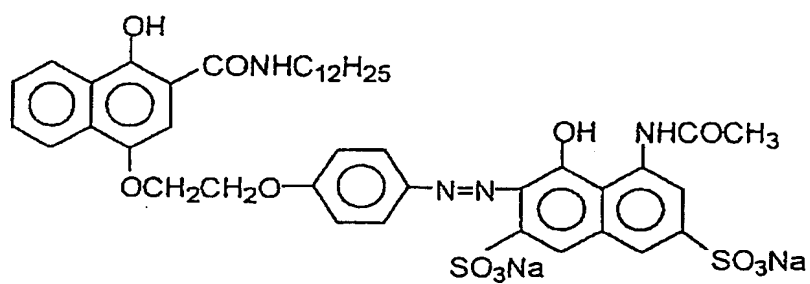
D-6



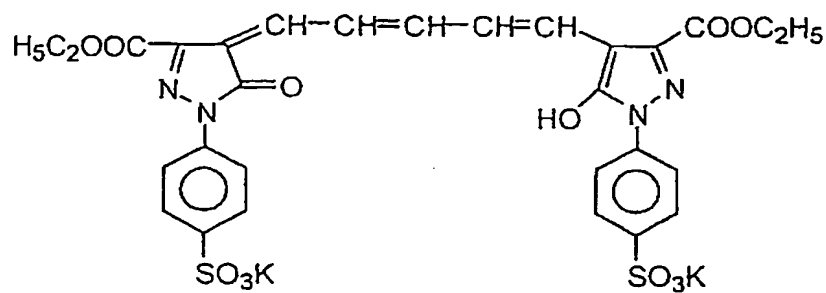
D-7



D-8

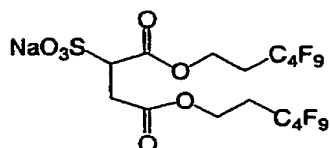
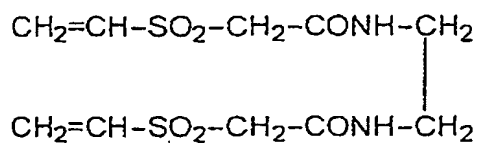
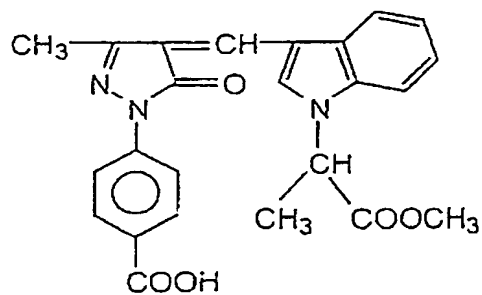
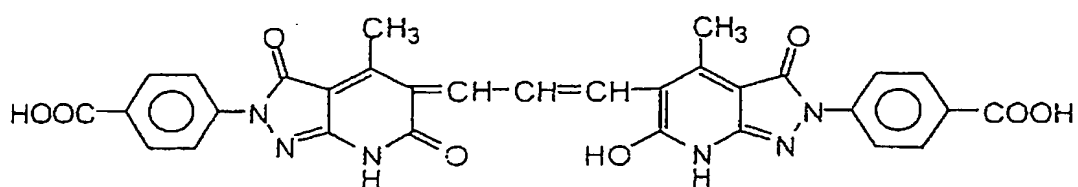
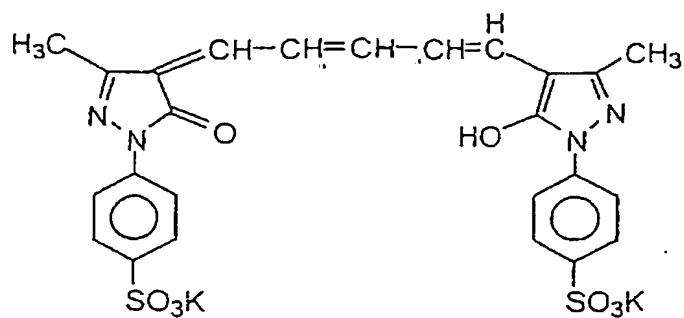


D-9



【 0 2 3 8 】

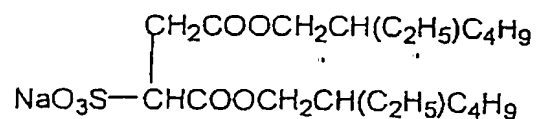
【化 2 2】¹¹



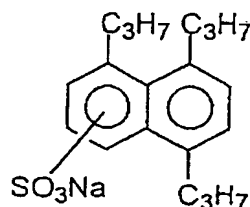
【 0 2 3 9 】

【化 2 3】

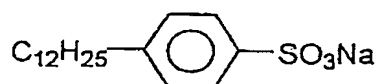
W-2



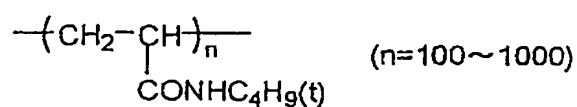
W-3



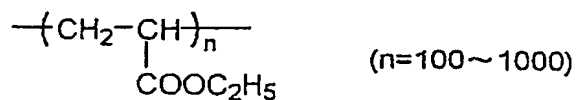
W-4



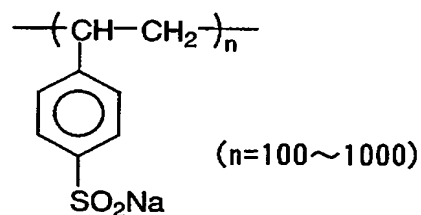
P-1



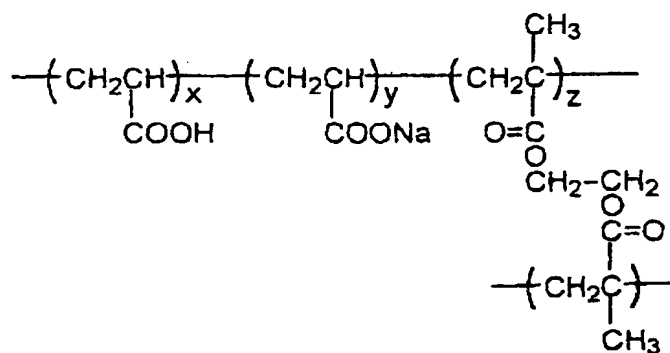
P-2



P-3



P-4

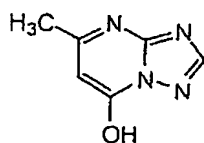


$$x : y : z = 42.5 : 7.5 : 50$$

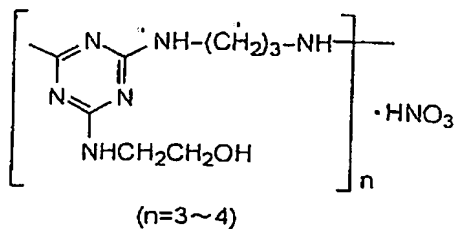
【 0 2 4 0 】

【化 2 4】

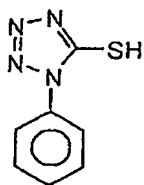
F-1



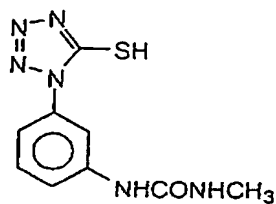
F-2



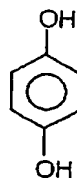
F-3



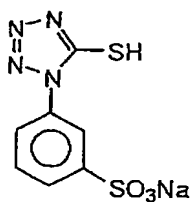
F-4



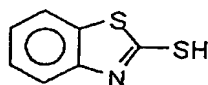
F-5



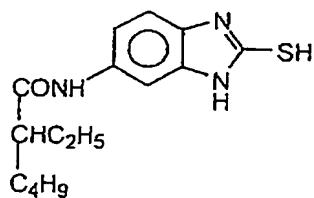
F-6



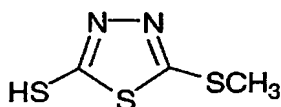
F-7



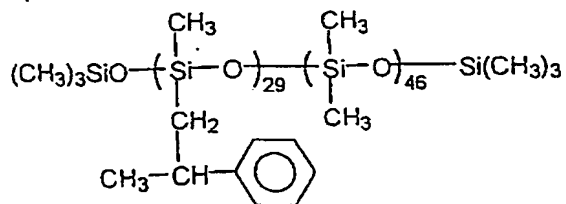
F-8



F-9



SO-1



【0 2 4 1】

有機固体分散染料の分散物の調製

(染料 E-1 の分散物の調製)

染料 E-1 のウェットケーキ (E-1 の正味量として 270 g) に BASF 社

製Pluronic F88[®](商品名、エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体) 1 0 0 g および水を加えて攪拌し 4 0 0 0 g とした。次に、アイメックス(株) 製ウルトラビスコミル(UVM-2、商品名)に平均粒径 0. 5 mm のジルコニアビーズを 1 7 0 0 mL 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m/sec、吐出量 0. 5 l/min で 2 時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度 3 % に希釈した後、安定化のために 9 0 °C で 1 0 時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は 0. 3 0 μ m であり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差 \times 1 0 0 / 平均粒径) は 2 0 % であった。

【 0 2 4 2 】

(染料 E - 2 の固体分散物の作製)

水を 3 0 質量% 含む E - 2 のウェットケーキ 1 4 0 0 g に水及び W - 3 を 2 7 0 g 加えて攪拌し、E - 2 濃度 4 0 質量% のスラリーとした。次に分碎機、アイメックス(株) 製ウルトラビスコミル(UVM-2、商品名)に平均粒径 0. 5 mm のジルコニアビーズを 1 7 0 0 mL 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m/sec、吐出量 0. 5 L/min で 8 時間粉碎し、E - 2 の固体微粒子分散物を得た。これをイオン交換水で、2 0 質量% に希釈し、固体微粒子分散物を得た。平均粒子サイズは、0. 1 5 μ m であった。

【 0 2 4 3 】

下記に示す現像処理工程を(現像処理 A) とした。

評価にあたっては、試料 1 0 1 の未露光のものと完全に爆光したものを 1 : 1 の比率で、補充量がタンク容量の 4 倍になるまでランニング処理した後に使用した。

| 処理工程 | 時間 | 温度 | タンク容量 | 補充量 |
|------|-----|------|-------|-----------------------|
| 第一現像 | 6 分 | 38°C | 12 L | 2200mL/m ² |
| 第一水洗 | 2 分 | 38°C | 4 L | 7500mL/m ² |
| 反 転 | 2 分 | 38°C | 4 L | 1100mL/m ² |
| 発色現像 | 6 分 | 38°C | 12 L | 2200mL/m ² |
| 前漂白 | 2 分 | 38°C | 4 L | 1100mL/m ² |
| 漂 白 | 6 分 | 38°C | 12 L | 220mL/m ² |
| 定 着 | 4 分 | 38°C | 8 L | 1100mL/m ² |

| | | | | |
|-------|----|-----|----|-----------------------|
| 第三水洗 | 4分 | 40℃ | 8L | 7500mL/m ² |
| 最終リンス | 1分 | 25℃ | 2L | 1100mL/m ² |

【0244】

各処理液の組成は以下の通りであった。

| 〔第一現像液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|--------------------------|---------|---------|
| ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸 | | |
| ・5ナトリウム塩 | 1.5 g | 1.5 g |
| ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩 | 2.0 g | 2.0 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 30 g | 30 g |
| ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム | 20 g | 20 g |
| 炭酸カリウム | 15 g | 20 g |
| 重炭酸カリウム | 12 g | 15 g |
| 1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル | | |
| ・3-ピラゾリドン | 1.5 g | 2.0 g |
| 臭化カリウム | 2.5 g | 1.4 g |
| チオシアン酸カリウム | 1.2 g | 1.2 g |
| ヨウ化カリウム | 2.0m g | — |
| ジエチレングリコール | 13 g | 15 g |
| 水を加えて | 1000m L | 1000m L |
| p H | 9.65 | 9.65 |

p Hは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0245】

| 〔反転液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|--------------------------|---------|-------------|
| ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸 | | |
| ・5ナトリウム塩 | 3.0 g | タンク液 に同じ |
| 塩化第一スズ・2水塩 | 1.0 g | |
| 水酸化ナトリウム | 8 g | |
| 氷酢酸 | 15m L | |
| 水を加えて | 1000m L | |

pH 6.00

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0246】

| 〔発色現像液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|-----------------------------------|--------|--------|
| ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸 | | |
| ・5ナトリウム塩 | 2.0 g | 2.0 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 7.0 g | 7.0 g |
| リン酸3ナトリウム・12水塩 | 25 g | 25 g |
| 臭化カリウム | 1.0 g | — |
| ヨウ化カリウム | 50mg | — |
| 水酸化ナトリウム | 10.0 g | 10.0 g |
| シトラジン酸 | 0.5 g | 0.5 g |
| N-エチルーN-(β -メタンスルホンアミドエチル) | | |
| —3-メチルー4-アミノアニリン・3/2硫酸・ | | |
| 1水塩 | 9.0 g | 10.0 g |
| 3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール | 0.6 g | 0.7 g |
| 水を加えて | 1000mL | 1000mL |
| pH | 11.85 | 12.00 |

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0247】

| 〔前漂白〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|-------------------------|--------|--------|
| エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩 | 8.0 g | 8.0 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 6.0 g | 8.0 g |
| 1-チオグリセロール | 0.4 g | 0.4 g |
| ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物 | 25 g | 25 g |
| 水を加えて | 1000mL | 1000mL |
| pH | 6.30 | 6.10 |

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0248】

| 〔漂白液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|------------------------------|---------|---------|
| エチレンジアミン 4 酢酸・2 ナトリウム塩・2 水塩 | 2.0 g | 4.0 g |
| エチレンジアミン 4 酢酸・Fe(III)・アンモニウム | | |
| ・2 水塩 | 120 g | 240 g |
| 臭化カリウム | 100 g | 200 g |
| 硝酸アンモニウム | 10 g | 20 g |
| 水を加えて | 1000m L | 1000m L |
| p H | 5.70 | 5.50 |

p Hは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0249】

| 〔定着液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|------------|---------|---------|
| チオ硫酸アンモニウム | 80 g | タンク液に同じ |
| 亜硫酸ナトリウム | 5.0 g | 〃 |
| 重亜硫酸ナトリウム | 5.0 g | 〃 |
| 水を加えて | 1000m L | 〃 |
| p H | 6.60 | |

p Hは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0250】

| 〔安定液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|---------------------------|---------|---------|
| 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン | 0.02 g | 0.03 g |
| ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル | | |
| (平均重合度10) | 0.3 g | 0.3 g |
| ポリマレイン酸 (平均分子量2,000) | 0.1 g | 0.15 g |
| 水を加えて | 1000m L | 1000m L |
| p H | 7.0 | 7.0 |

【0251】

(2) 試料102～105の作製

下記表8に示したように、本発明に用いられる残色低減剤化合物を第一層に1 m²あたり0.8mmolを添加して、試料102～105を作製した。

【 0 2 5 2 】

(3) 評価

作製した感光材料試料にハイライト部に相当する露光を実施し、前記処理工程を施した。

処理後、日立製作所（株）製 U-3500 型分光光度計を用いて 540 nm の吸光度を測定した。

結果を表 8 に示す。

【 0 2 5 3 】

【表 8】

表 8

| 試料 番号 | 残色低減剤 | 結果 | | |
|----------|-------|-----------|------------|-----|
| | | D (540nm) | ΔD | |
| 101 | 無添加 | 0. 1 8 6 | — | 比較例 |
| 102 | 1) | 0. 1 7 8 | 0. 0 0 8 | 本発明 |
| 103 | 2) | 0. 1 7 5 | 0. 0 1 1 | 本発明 |
| 104 | 3) | 0. 1 7 1 | 0. 0 1 5 | 本発明 |
| 105 | 5) | 0. 1 7 0 | 0. 0 1 6 | 本発明 |

【 0 2 5 4 】

表 8 において、D(540nm) は 540nm における吸光度、 ΔD は残色低減剤を加えない場合との吸光度差を表し、D(540nm) が小さいほど、 ΔD が大きいほど残色低減効果が大きいことを示す。

表 8 から明らかなように、本発明に用いられる残色低減剤化合物は残色低減効果を示すことがわかった。

【 0 2 5 5 】

【発明の効果】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステイン（残色）の発生を低減することができ、経時や処理ランニングにより劣化した処理液においてもその残色低減効果が安定に維持することができるという優れた効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 第一に処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステイン（残色）発生の低減が達成され、第二に経時や処理ランニングにより劣化した処理液においてもその残色低減効果が安定に維持されるハロゲン化銀写真感光材料、好ましくはハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 芳香環又は芳香族ヘテロ環を 1 個以上含有する残色低減剤を少なくとも 1 種含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 3 1 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |